



Nanoparticules semi-conductrices et plasmoniques comme sondes locales de l'environnement diélectrique

Antoine Aubret

► To cite this version:

Antoine Aubret. Nanoparticules semi-conductrices et plasmoniques comme sondes locales de l'environnement diélectrique. Optique [physics.optics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10202 . tel-01313322

HAL Id: tel-01313322

<https://theses.hal.science/tel-01313322>

Submitted on 9 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

devant l'Université Claude Bernard - LYON I

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

présentée et soutenue publiquement

le 23 octobre 2015

par

Antoine Aubret

Nanoparticules semi-conductrices et plasmoniques

comme sondes locales

de l'environnement diélectrique

Jury :

Rapporteurs :	M.	GACOIN Thierry	Directeur de Recherche
	M.	ADAM Pierre-Michel	Professeur des Universités
Examineurs :	M.	MASENELLI Bruno	Professeur des Universités
	M.	ORRIT Michel	Professeur des Universités
Directeur :	M.	KULZER Florian	Professeur des Universités
Co-directrice :	Mme.	PILLONNET Anne	Professeur des Universités
Invité :	M.	HOUEL Julien	Maître de conférences

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier du Programme Avenir Lyon Saint-Etienne de l'Université de Lyon (ANR-11-IDEX-0007), dans le cadre du programme "Investissements d'Avenir" géré par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

Je remercie tout d'abord grandement les différents membres du jury, qui ont accepté de relire, corriger, commenter le manuscrit, et de venir assister à ma soutenance : Thierry Gacoin, Pierre-Michel Adam, Bruno Masenelli, Michel Orrit, Florian Kulzer, Anne Pillonnet, et Julien Houel. Je suis ravi de la discussion scientifique que nous avons pu avoir lors de la soutenance, et plus généralement d'avoir rencontré tous ces membres, spécialisés dans différents domaines de recherche. Ce fut très intéressant d'obtenir des retours extérieurs sur mon travail de thèse.

Ma gratitude va ensuite vers Marie-France Joubert, directrice de l'Institut Lumière Matière (ILM), pour m'avoir accepté au sein du laboratoire. Je remercie ensuite Christophe Dujardin, qui m'a accueilli dans l'équipe Luminescence de l'ILM. Un grand merci pour la confiance que tu accordes aux doctorants présents dans ton équipe, et aux possibilités que tu leur offres. Les 3 années passées dans l'équipe ont été un vrai plaisir, et la barre est haute pour la suite !

Bien entendu, j'en arrive à mes chers directeurs de thèse, Florian Kulzer et Anne Pillonnet. Je suis content d'avoir effectué cette thèse sous votre direction, et vous remercie grandement pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordées pendant ces trois années. Merci également pour votre disponibilité, et les nombreuses discussions à toutes heures de la journée, scientifiques ou non. Evidemment, je ne peux pas faire une rubrique de remerciements sans mentionner Julien Houel, l'homme de l'ombre. Un grand merci pour ton aide en général, en particulier expérimentale, qui a été essentielle pour cette thèse. Merci également pour les nombreuses discussions que l'on a eues dans le noir de la salle d'expérience, entre deux acquisitions, avant de réaliser qu'il était 17h30 et que la garderie finissait bientôt... A vous trois, j'ai eu finalement la chance d'avoir une palette de compétences, de caractères, d'idées, et de points de vues différents. J'ai pu ainsi me forger ma propre opinion scientifique et me fixer les objectifs que je souhaitais, en accord avec mes envies et convictions, ce qui était très important pour moi. Merci aussi pour tous les commentaires pointilleux qui ont grandement amélioré la qualité de ce travail !

J'aimerais remercier ensuite de nombreuses personnes, qui ont contribué de loin ou de près, ou bien au développement de cette thèse, ou à mon bien-être au sein du laboratoire, ou les deux. Bernard Moine, pour les nombreuses discussions en pause café, et qui m'a donné un aperçu de ce que semblait être « la recherche avant », et que maintenant, « ce

n'est plus ce que c'était ». Antonio Pereira, pour m'avoir fait découvrir les joies de la PLD, et de tout ce qui va avec, et pour les petites venues improvisées dans le bureau du 5^{ème} étage, à la recherche de celui qui utilise la PLD. David Amans et Gilles Ledoux pour leurs aides dans la recherche (parfois) désespérée de tout matériel scientifique (heureusement que le supermarché Ledoux était ouvert à tous). Christophe Moulin, pour mes débuts au centre NANOPTEC, dès le stage de Master 2. Agnès Piednoir, pour les deux après-midi très sympathiques passés à concevoir des pointes AFM fonctionnalisées. Jérémie Margueritat, pour nous avoir généreusement cédé beaucoup de matériel expérimental, dont une salle d'expérience. Il en reste plein, pour les discussions diverses et variées : Amina Bensalah-Ledoux, Christine Martinet, Cécile Le Luyer Urlacher, Stephan Guy, Alice Berthelot, Anne-Marie Jurduc, Benoit Mahler, Yannick Guyot, et ainsi de suite.

Je remercie aussi Anne-Laure Bulin, pour le projet que nous avons pu commencer et mener ensemble. Je suis ravi de cette expérience (humaine et scientifique) qui m'a permis de te connaître un peu plus, même après ton départ, et aussi d'ajouter un petit côté original à ces travaux de thèse. Bonne continuation !

Comme un microscope ne se monte pas tout seul non plus, un grand merci aux services électronique et mécanique : Jean-François Sivignon, Steven Le Bec, Julien Thel, Yann Guillin, Jean Marc Ingargiola, Pierre-Daniel Beneteau, Gérald Breton. De la même manière, des conférences à l'étranger ne s'organisent pas seules, tout comme la commande de matériel, et plein d'autres choses. Merci donc à tout le personnel administratif : Véronique Chavret, Françoise Champion, Laura Fouilloux, Dominique Farjot, et Rihab Chakroun.

Je remercie beaucoup Michel Orrit pour m'avoir permis de vivre une expérience à l'étranger, aux Pays-Bas, au sein de l'Institut de Physique de Leiden. Ce séjour a été très enrichissant scientifiquement. J'ai beaucoup apprécié l'autonomie que j'ai pu avoir au sein de l'équipe, et les dialogues avec les différents membres. Comme encore une fois, les travaux de recherche ne se font jamais seuls, quelques noms vont s'ajouter à cette liste de remerciements : Sanli Faez, Lei Hou, Biswajit Pradhan, Pedro Navarro, Saumya Kanti Khatua, Aquiles Carattino, et Mustafa Yorulmaz.

Une thèse, ce n'est pas seulement de la recherche, c'est aussi (naturellement) une période de la vie. C'est donc beaucoup de rencontres, et de liens à créer ou à approfondir. Heureusement, on travaille, on discute, on prend le café, on partage, on débat, et du coup on s'enrichit mutuellement. Merci donc à tous ceux qui ont contribué à cet enrichissement. Nora Abdellaoui et Julien Lam. C'était super d'être tous les trois, rapidement passés de collègues à amis, et de passer nos repas à discuter (de tout sauf de la recherche!). Beaucoup de discussions à parler pour ne rien dire, ou à parler pour trop dire, ou à parler en disant ce qu'il faut. Peu importe au final ce qui en ressort, du moment que ça nous éclate et que ça nous ouvre l'esprit. Un peu (ou beaucoup) de vivacité ne peut pas faire de mal, et ça forge le caractère ! Je n'aurai pas pu rêver mieux comme compagnie. Je citerai Nora pour conclure ces trois ans : « si il y a bien une chose qui me rend heureux à la fin de cette thèse, c'est que je ne vais plus vous voir ! ». J'espère quand même qu'on aura l'occasion de se revoir à trois, et pourquoi pas de manger au resto du personnel ensemble, en espérant que William sera encore là.

Maxime Gougis, dommage que le grand nord canadien t'ait retenu loin de nous pendant si longtemps, on aurait formé un quatuor de choc, et des parties de coinche auraient

pu voir le jour encore plus souvent ! Robson Ferrari Muniz, c'était génial de te rencontrer, j'espère qu'on se reverra, et qu'on refera du ski ensemble un jour ! En attendant, j'espère que tu dégustes ta bouteille de Chartreuse de temps en temps avec quelques pensées pour les Lyonnais.

Menka Stojanova, Laura Hangard et Cécile Kéfélian, chères amies du Master, merci beaucoup pour le soutien, les sourires, les voix aiguës, les cafés à l'improviste, les vanilles, les olives, les barbecues, et tous les bons moments passés ensemble. Il se passera certainement un peu de temps avant que l'on se repose tranquillement pendant le repas tous ensemble pour écouter notre feuilleton favori, mais j'espère que ça reverra le jour !

Bien sur, il y en a beaucoup d'autres : Adrien Girard, Hoang Ngoc Vu, Guillaume Lheureux, Emeric Bergmann, Catherine Sempere, Joseph d'Alessandro, Simon Gravelle, Gael Patton, Julien Ramade, Marcelo Sandrini, et tous ceux que j'ai oubliés...

Pour finir, merci à ma famille pour son soutien, notamment à la relecture. Merci à ma chère (vieille ?) mère, Isabelle, pour ses petits coups de téléphone à tout moment de la semaine, de s'être inquiétée que je sois toujours vivant, ne réceptionnant pas d'appel de ma part. Merci à mon père pour les quelques repas improvisés à Flunch au milieu des expériences, et pour ses commentaires très constructifs sur mon manuscrit deux jours avant de le rendre. Merci à mes frères, en particulier à Arthur pour sa relecture assidue du chapitre 5 qui lui a pris plusieurs heures de sa vie, l'empêchant de réviser ardemment ses cours. Merci aussi à mes chers grands parents, notamment pour les bons repas revigorants que l'on a pu déguster chez eux. Je remercie aussi ma belle-famille pour les aides morales et l'intérêt porté à mes travaux pendant trois ans, et parce que vous êtes sympas, quand même : Zouzou, Eric, Clémence, Diane, Loris, et tout le reste (désolé la famille est un peu grande!).

Enfin, comme la belle-famille n'est jamais là sans la belle, merci à Emma. Je n'étais pas tout seul en trois ans, et cette thèse, c'est aussi un peu la tienne. Merci beaucoup d'avoir fait partie de ma vie, d'en faire encore partie, et merci à toi pour notre futur ensemble, ici ou à l'autre bout du monde ! Et merci pour la relecture, mais ça, c'est accessoire... !

Table des matières

Introduction	1
1 Fluorescence de boîtes quantiques et effets de champ local	5
1.1 Introduction	6
1.2 Les nanocristaux semi-conducteurs	6
1.2.1 Eléments de théorie sur les semi-conducteurs massifs	6
1.2.2 Boîte quantique et effets de confinement	10
1.2.3 Structure et synthèse des boîtes quantiques	13
1.2.4 La fluorescence des boîtes quantiques colloïdales	15
1.2.5 Le phénomène de clignotement	19
1.2.6 Dynamique de relaxation des boîtes	21
1.3 Influence de l'environnement sur les propriétés optiques	21
1.3.1 Dipôle induit et moyennage des quantités microscopiques	22
1.3.2 Effet de champ local et émission spontanée	24
1.3.3 Influence d'un milieu diélectrique	26
1.3.4 Modèles de champ local pour un dipôle dans un diélectrique ho- mogène	27
1.3.5 Electrodynamique classique : dipôle et puissance rayonnée	33
1.4 Conclusion	40
2 Dispositifs expérimentaux et méthodes	43
2.1 Introduction	44
2.2 Boîtes quantiques utilisées et préparation des dépôts	44
2.2.1 Boîtes de CdSe/ZnS	44
2.2.2 Boîtes de CdSe/CdS	45
2.3 Mesure d'ensemble de boîtes quantiques	46
2.4 La microscopie confocale	47
2.4.1 Principe de la microscopie confocale	47
2.4.2 Résolution en microscopie	49
2.5 Microscope confocal achromatique	52
2.6 Mise en place d'un nouveau microscope confocal	54
2.6.1 Objectifs de développement	54
2.6.2 Développements instrumentaux	56

2.6.3	Développements logistiques - traces et cartographies	59
2.6.4	Performances du microscope	61
2.6.5	Conclusion	65
2.7	Microscopie à Force Atomique (AFM)	65
2.7.1	Quelques éléments de théorie	65
2.7.2	Description de l'AFM utilisé	66
2.7.3	Préparation des pointes AFM fonctionnalisées	66
2.8	Ajustement des courbes de déclin et estimation des temps de vie	67
2.8.1	Ajustement par la méthode des moindres carrés et de minimisation du χ^2 : application et déviation	68
2.8.2	Estimation du Maximum de Vraisemblance (MLE)	69
2.8.3	Lois de probabilité de distribution des photons	70
2.8.4	Détermination de l'erreur d'une mesure de taux de relaxation	71
2.8.5	Critère de sélection du nombre de composantes : test du Log- Likelihood	72
2.9	Comparaison des précisions des différentes méthodes	73
2.9.1	Protocole de simulation des courbes et d'ajustement	73
2.9.2	Résultats	74
2.9.3	Application au cas de boîtes quantiques uniques	76
2.10	Conclusion	77
3	Sensibilité de boîtes quantiques à un environnement diélectrique	79
3.1	Introduction	80
3.2	Méthodes expérimentales	81
3.2.1	Préparation des solutions	81
3.2.2	Préparation des dépôts sur substrats	82
3.2.3	Procédure d'ajustement des courbes de déclin	82
3.2.4	Modification de l'environnement d'un film de boîtes quantiques	83
3.3	Boîtes quantiques en milieu homogène	85
3.3.1	Résultats des taux de déclin	85
3.3.2	Détermination du modèle théorique $\gamma_1 = f(n)$	86
3.4	Boîtes quantiques uniques en milieu hétérogène	88
3.4.1	Variations des taux de déclin avec l'indice du substrat	88
3.4.2	Indice effectif et distance de sensibilité	89
3.4.3	Modélisation par l'électrodynamique classique	92
3.5	Boîtes quantiques en système multicouche	94
3.6	Conclusion	96
4	Encapsulation de boîtes quantiques colloïdales par ablation laser	99
4.1	Introduction	100
4.2	Méthodes expérimentales	102
4.2.1	Principe du Dépôt par Laser Pulsé (PLD)	102
4.2.2	Description du dispositif	104
4.2.3	Paramètres expérimentaux et types de dépôts	105
4.2.4	Etude de la luminescence des boîtes : protocole expérimental	107

4.3	Etude de la croissance de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3	108
4.3.1	Mesure d'indice de réfraction par spectroscopie M-lines	108
4.3.2	Mesure de rugosité par AFM	109
4.4	Etude de l'encapsulation des boîtes de CdSe/CdS	111
4.4.1	Pression seuil	111
4.4.2	Création d'une surcouche protectrice	113
4.4.3	Evolution des propriétés optiques de boîtes quantiques colloïdales encapsulées	113
4.5	Modification contrôlée de l'environnement d'une boîte unique	115
4.5.1	Principe général et procédures expérimentales	117
4.5.2	Premiers résultats expérimentaux	120
4.5.3	Analyse des résultats	120
4.6	Conclusion et perspectives	123
5	Influence d'un milieu diélectrique sur des nanobâtonnets d'or	125
5.1	Introduction	126
5.2	Les nanobâtonnets d'or	127
5.2.1	Sensibilité de la LLSPR	127
5.2.2	Luminescence des nanobâtonnets	128
5.3	Description du montage expérimental et des échantillons	129
5.3.1	Dispositif de microscopie confocale et cellule de friction.	129
5.3.2	Préparation des échantillons	131
5.4	Modification de la résonance plasmon	133
5.4.1	Zone de distance minimale et calibration en distance	133
5.4.2	Influence d'une interface sur la LLSPR	134
5.5	Décalage spontané de la LLSPR sous illumination	138
5.5.1	Méthodes expérimentales	138
5.5.2	Description générale du phénomène	138
5.5.3	Influence de l'environnement	140
5.5.4	Comparaison quantitative du décalage avec un effet induit par de l'eau	142
5.5.5	Fluctuations d'intensité	144
5.5.6	Stabilité de la LLSPR sous atmosphère contrôlée	145
5.5.7	Cause de l'aggrégation : hypothèses	146
5.6	Conclusion	148
6	Les boîtes quantiques comme sondes d'indice de réfraction	149
6.1	Introduction	150
6.2	Estimation des performances	150
6.2.1	Introduction du formalisme	150
6.2.2	Exemple : détection de la streptavidine par des boîtes quantiques colloïdales uniques	152
6.2.3	Comparaison des performances des nanosondes plasmoniques à celles des boîtes quantiques	156
6.3	Exemple d'application : imagerie en temps de vie d'une cellule	157

6.3.1	Introduction	157
6.3.2	Préparation et repérage des cellules : protocole expérimental . . .	159
6.3.3	Imagerie des QD525 à l'intérieur d'une cellule	163
6.3.4	Discussion des résultats	167
6.4	Conclusion	168
Conclusions et perspectives		169
A Champ rayonné par un dipôle en milieu homogène		173
B Spectroscopie des lignes noires, ou M-lines		177
C Théorie du milieu effectif		179
D Les nanobâtonnets d'or		181
D.1	Surface contaminée	181
D.2	Estimation de l'augmentation de la température d'une nanoparticule d'or	182
D.3	Nanobâtonnets sous atmosphère inerte	183

Introduction

Le développement de nanomatériaux pour la biophotonique ou pour des applications biomédicales a pris une place centrale au cours des dernières décennies, et de nombreuses nanoparticules peuvent désormais être synthétisées pour renseigner divers diagnostics (de détection ou d'imagerie) ou même avoir des fonctions thérapeutiques [1–3].

L'utilisation de sondes optiques suffisamment petites et sensibles à l'environnement est en effet devenue essentielle pour l'obtention d'informations structurales ou dynamiques à des échelles spatiales très petites, typiquement inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible. Les molécules fluorescentes, par exemple, sont une classe de particules largement utilisées comme sondes de l'environnement, notamment dans des systèmes complexes de matière molle [4–7].

Les boîtes quantiques sont une autre classe de nano-émetteurs. Ce sont des nanoparticules semi-conductrices dans lesquelles des effets de confinement quantique apparaissent. Le passage d'un cristal d'une dimension macroscopique à une dimension nanométrique engendre une palette de propriétés optiques intéressantes, différentes de celles du matériau massif. Plus spécifiquement, les boîtes quantiques peuvent être colloïdales, c'est à dire synthétisées chimiquement et maintenues en suspension au sein de solvants, de manière relativement stable, et avec un coût de fabrication réduit. Les boîtes quantiques colloïdales consistent généralement en un cœur, une coquille inorganique, et une couche de ligands permettant leur solubilité. La taille, la composition et la géométrie de ces trois structures peuvent être ajustées pour produire des nanoparticules avec des propriétés optiques spécifiques [8, 9]. De plus, en choisissant soigneusement les ligands de surface, ces particules peuvent être introduites dans différents solvants, organiques ou inorganiques [9, 10].

Les boîtes quantiques sont une importante classe de nanoparticules utilisées pour des applications biomédicales de par leurs intéressantes propriétés optiques : haut rendement quantique de luminescence, section efficace d'extinction élevée (comparable aux colorants organiques), grand coefficient d'absorption, spectre de luminescence fin et symétrique, et bonnes résistances photophysique et aux dégradations chimiques [9, 11–13]. Le contrôle, la compréhension, et la caractérisation de ces propriétés sont devenus un sujet d'étude de grande envergure pour l'utilisation de boîtes quantiques en tant que sondes locales [9, 14–16]. En particulier, la possibilité de fonctionnaliser ces nanocristaux pour les fixer à des biomolécules spécifiques laisse entrevoir des applications prometteuses en repérage cellulaire ou en imagerie in-vivo [9, 17].

Parmi les propriétés photophysiques exploitables, la dynamique de relaxation des

nano-émetteurs est connue pour être un outil puissant pour sonder leur environnement. Par exemple, Carlini *et al.* [18] ont montré que des boîtes quantiques colloïdales peuvent être introduites dans des cellules vivantes, et que leur état d'oxydation peut être sondé localement par une méthode d'imagerie en temps de vie, renseignant localement sur le pH.

En outre, il est possible de déterminer le rendement quantique d'ensemble de nano-émetteurs [19] ou de nano-émetteurs isolés [20], et d'influer sur la directivité de l'émission et le rendement quantique, permettant d'envisager des applications pour les boîtes colloïdales en tant que sources de photons uniques ou pour d'autres dispositifs photoniques [21, 22].

L'utilisation de boîtes quantiques en tant que détecteurs optiques est également en plein essor. Par exemple, Khan *et al.* [23] ont créé un dispositif simple basé sur l'absorption de la lumière par des boîtes quantiques, permettant de déterminer la concentration en glucose à l'intérieur d'une solution. Ceci peut être effectué simplement à l'aide d'un smartphone. On peut également citer le travail remarquable de Bao et Bawendi, qui ont présenté durant l'année 2015 un tout nouveau type de spectromètre de petite taille à base de boîtes quantiques colloïdales [24]. Le principe repose sur l'absorption de la lumière par des nanocristaux de différentes tailles (195 types dans ce cas là), permettant d'obtenir une gamme spectrale de 300 nm, avec une résolution de l'ordre de 2 – 3 nm.

L'utilisation de boîtes quantiques colloïdales dans des technologies est donc de plus en plus ancrée dans le monde réel, et promet des applications technologiques et biologiques importantes. Ces dernières sont cependant dépendantes des avancements simultanés dans les méthodes de synthèse mais aussi dans la compréhension des propriétés physiques fondamentales des nanocristaux semi-conducteurs.

Lors de mesures d'ensemble, la physique sous-jacente peut être difficile à extraire, dû aux effets de moyennages induits par les hétérogénéités entre les différents émetteurs individuels. L'étude d'émetteurs uniques est donc essentielle pour sonder proprement les propriétés excitoniques des nanocristaux.

Au cours de cette thèse, l'intérêt est porté sur l'étude des propriétés optiques de nanocristaux uniques selon l'environnement local, plus particulièrement diélectrique, autour des nanoparticules. Cet aspect est particulièrement important pour une bonne compréhension et analyse des données fournies lors de l'utilisation de boîtes quantiques en tant que sondes biologiques. En effet, de nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés optiques des boîtes : champ électrique [25], environnement local [26], champ magnétique [27], température [28, 29], pH [18], pour citer quelques exemples. Cela fait d'elles des sondes efficaces, mais peut également compliquer l'interprétation des mesures. Au vu de tout cela, la compréhension et la maîtrise des modifications des propriétés optiques des boîtes quantiques lors de leur introduction dans différents milieux sont essentielles.

Notre étude est centrée sur la sensibilité de nanocristaux à l'indice de réfraction local. Nous sondons ainsi les distances caractéristiques qui entrent en jeu lors de l'interaction d'un nanocristal avec son environnement, puis nous évaluons la sensibilité des boîtes à l'environnement. Les résultats obtenus nous permettent alors d'évaluer la potentialité de boîtes quantiques d'agir en tant que nanosondes d'indice de réfraction local. Afin d'ouvrir des possibilités d'étude sur les court et long termes au sein du laboratoire, un dispositif de microscopie confocale dédié à l'étude de boîtes quantiques colloïdales a également

été construit durant de cette thèse. Ce microscope est couplé à un microscope à force atomique, permettant d'agir localement sur l'environnement proche de nanoparticules uniques.

En parallèle de ce travail, j'ai pu partir aux Pays-Bas, au sein de l'équipe du professeur Michel Orrit, à l'Institut de Physique de Leiden. Ce séjour m'a permis d'étudier une autre classe d'émetteurs : les nanobâtonnets d'or, et m'a naturellement amené à comparer leurs performances à celles des boîtes quantiques colloïdales.

La thèse se divise en 6 chapitres. Le premier chapitre, théorique, est consacré à la description des boîtes quantiques et de leur interaction avec l'environnement. Nous définissons dans un premier temps ce que sont les boîtes quantiques, et expliquons quantitativement les causes de leurs propriétés optiques originales. Nous présentons également les procédures de synthèse de boîtes quantiques colloïdales, ainsi que le mécanisme de photoluminescence. Dans un second temps, une description des différents modèles de champ local est effectuée, en s'intéressant particulièrement à leur influence sur la dynamique de relaxation de nano-émetteurs.

Dans le second chapitre, nous présentons les moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de cette thèse. Tout d'abord, le principe général de microscopie confocale est présenté. Suite à cela, nous faisons une description complète du dispositif construit au sein de cette thèse. La création du dispositif est notamment articulée autour de la possibilité de sonder les propriétés optiques de boîtes quantiques uniques : clignotement de fluorescence, dynamique de relaxation, et spectre de luminescence. Enfin, nous expliquons les moyens utilisés pour une étude précise de la dynamique de relaxation de boîtes quantiques colloïdales.

Le troisième chapitre sonde la dépendance à l'indice de réfraction de boîtes quantiques colloïdales. Cette étude est effectuée en milieu homogène, puis en milieu hétérogène. Une comparaison entre les deux mesures permet d'établir une distance caractéristique d'influence du milieu, à partir du calcul d'un indice effectif. Une modélisation théorique à l'aide de modèles de champ local est effectuée, puis comparée à une modélisation par l'électrodynamique classique.

Le quatrième chapitre est centré sur l'encapsulation de boîtes quantiques colloïdales en matrices diélectriques en utilisant un dispositif d'ablation laser. Les résultats présentés sont prometteurs pour la création de nouveaux dispositifs optiques à base de boîtes quantiques. La technique développée peut également être adaptée à des fins de protection pour l'étude des propriétés optiques de nano-émetteurs uniques, celle-ci faisant l'objet de la deuxième partie du chapitre. Nous présentons en effet un protocole expérimental pour la modification contrôlée, réversible, et répétée de l'environnement diélectrique local autour d'une boîte quantique unique. Ceci est réalisé en couplant un microscope à force atomique au microscope confocal construit durant cette thèse.

Le cinquième chapitre s'écarte volontairement de l'étude des boîtes quantiques pour se focaliser sur l'étude d'une classe particulière de nanosondes plasmoniques : les nanobâtonnets d'or. Cette étude a été réalisée au sein de l'équipe du professeur Michel Orrit, durant un séjour de 3 mois. Les travaux sont centrés sur la modification de la position spectrale de la résonance plasmon de surface localisée longitudinale de nanobâtonnets d'or sous changement de l'environnement diélectrique local. Une première partie explore la distance critique d'influence d'une interface diélectrique approchée de manière

contrôlée près d'un nanobâtonnet unique. Dans une seconde partie, nous reportons un phénomène observé sur des nanobâtonnets d'or uniques : un décalage spontané de la résonance plasmon sous excitation. Bien qu'une hypothèse solide ne soit pas encore établie, nous explorons les différentes causes d'un tel phénomène.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous testons la potentielle capacité des boîtes quantiques d'agir en tant que sondes biologiques ou biomoléculaires d'indice de réfraction, à partir de la dépendance de leur taux de relaxation avec le milieu environnant. Dans un premier temps, une estimation des performances pour des boîtes quantiques colloïdales uniques est effectuée, puis comparée à celles de nanosondes plasmoniques usuelles. Dans un second temps, nous montrons que les boîtes quantiques peuvent être introduites à l'intérieur de cellules vivantes, et que leur dynamique de relaxation peut être suivie temporellement. Une cartographie en temps de vie à l'intérieur de cellules est effectuée, permettant d'observer des variations de dynamique de relaxation reliées à l'indice de réfraction local.

Nous finissons cette thèse par une conclusion générale, résumant les résultats principaux obtenus, et posant les perspectives scientifiques à la suite de cette thèse.

Chapitre 1

Fluorescence de boîtes quantiques et effets de champ local

1.1 Introduction

Dans cette partie, nous résumons les éléments de théorie nécessaires à une bonne compréhension de cette thèse. Une première section est centrée sur les propriétés de fluorescence des boîtes quantiques colloïdales. Après quelques notions générales sur les matériaux et effets de confinement, nous verrons quels sont les mécanismes qui entrent en jeu pour expliquer l'émission de fluorescence des boîtes quantiques. Une deuxième section est consacrée à la description des modèles de champ local gouvernant la dynamique de relaxation d'émetteurs en milieux diélectriques. Pour finir, la modification du taux d'émission d'un émetteur est également décrite dans le cadre de l'électrodynamique classique pour un dipôle électrique près d'une interface, ou dans un système multicouche.

1.2 Les nanocristaux semi-conducteurs

1.2.1 Éléments de théorie sur les semi-conducteurs massifs

1.2.1.1 Propriétés générales sur les matériaux

Les propriétés spectroscopiques d'un matériau sont la signature de sa structure électronique. Dans un solide, les atomes sont très proches les uns des autres, engendrant un recouvrement des orbitales atomiques des atomes qui interagissent fortement entre elles. La théorie du recouvrement des orbitales atomiques par la méthode des liaisons fortes permet notamment de quantifier les propriétés électroniques d'un matériau. Dans ce cas, on ne considère plus que chaque électron appartient à une seule orbitale atomique, mais qu'il a une probabilité non nulle d'appartenir à chacune des orbitales de tous les atomes. Un calcul étendu au cristal en entier permet d'observer une structure en énergie sous forme d'un très grand nombre de niveaux d'énergie discrets, mais faiblement séparés, si bien que l'ensemble peut être assimilé à un continuum d'états. En passant de l'échelle de l'atome au matériau massif, on passe finalement d'un diagramme en énergie sous forme de niveaux discrets à des bandes d'énergie. Les états des électrons à l'intérieur de ces bandes sont alors délocalisés et possèdent l'invariance translationnelle du cristal. Une implication majeure est l'apparition d'une bande d'énergie interdite aux électrons pour certains types de matériaux (voir figure 1.1).

On définit le niveau de Fermi comme le dernier état d'énergie accessible aux électrons lorsque l'on remplit les états avec les électrons des atomes du cristal à partir de ceux de plus basse énergie, en tenant compte du principe de Pauli, et à température nulle. Les électrons proches du niveau de Fermi sont ceux qui contribuent à la conductivité du matériau si celui-ci a des propriétés de conduction. On distingue alors plusieurs types de matériaux selon la position du niveau de Fermi au sein des bandes, et à température nulle :

- Les métaux, pour lesquels le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction. Il n'existe pas de bande d'énergie interdite à ces électrons, car les bandes de valence et de conduction se recouvrent. Les électrons sont alors dits libres et contribuent à la conductivité du matériau.
- Les isolants, possédant un niveau de Fermi au milieu d'une large bande d'énergie

interdite, appelée communément *gap* ($E_{\text{gap}} \gtrsim 3 \text{ eV}$), empêchant les transitions interbandes (*i.e.* les transitions de la bande de valence à la bande de conduction, ou inversement). La conductivité d'un isolant est ainsi quasi nulle, car il n'y a pas d'électrons libres.

- Les semi-conducteurs, possédant une faible bande d'énergie interdite ($0 < E_{\text{gap}} \lesssim 3 \text{ eV}$). En fournissant de l'énergie aux électrons de la bande de valence, il devient possible de générer des électrons libres qui participent à la conductivité du matériau.

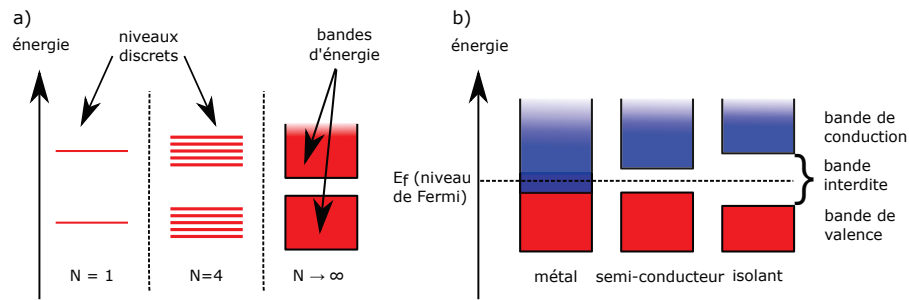


FIGURE 1.1 – a) Représentation schématisée des conséquences du passage de l'atome au massif sur la structure en énergie, en fonction du nombre N d'atomes. b) Type de matériau en fonction de la position du niveau de Fermi et des bandes de valence et de conduction. Pour les semi-conducteurs et les isolants, le niveau de Fermi est par convention représenté au centre de la bande interdite.

En réalité, selon la statistique de Boltzmann, la probabilité pour un électron de valence d'atteindre la bande de conduction n'est jamais nulle à température ambiante, et augmente avec la température. Un matériau, même isolant, est donc toujours en partie conducteur. Cette thèse portant sur l'étude de nanocristaux semi-conducteurs, nous discuterons essentiellement de ce type de matériaux par la suite.

La théorie des bandes permet d'obtenir la dispersion en énergie en fonction du vecteur d'onde de la particule pour un matériau donné. On distingue ensuite deux catégories de semi-conducteurs : ceux à gap direct, et ceux à gap indirect. On repère à l'aide du diagramme caractéristique Energie (E) - Vecteur d'onde (k) les extrema des bandes de valence et de conduction. Physiquement, cela représente les valeurs de k favorables en énergie. Pour un semi-conducteur à gap direct, les extrema des bandes de valence et de conduction sont voisins, tandis qu'ils sont distincts pour un semi-conducteur à gap indirect. L'intérêt d'utiliser un semi-conducteur à gap direct est notamment de pouvoir transférer des électrons de la bande valence à la bande de conduction par simple photoexcitation. Typiquement, un photon du spectre visible (400 - 800 nm) a une énergie comprise entre 1,5 et 3 eV et peut donc être utilisé pour exciter optiquement un semi-conducteur. Ce processus est rendu nettement plus difficile dans un semi-conducteur à gap indirect, puisque dans ce cas là les photons ne peuvent pas assurer seuls le transfert de quantité de mouvement nécessaire lors des transitions ($k_{\text{photon}} \ll k_{\text{électron}}$). Intéressons-nous maintenant au phénomène de photoexcitation et à ses conséquences.

1.2.1.2 Notion d'exciton

On peut rompre une liaison de valence en apportant une certaine quantité d'énergie (thermique ou lumineuse). L'électron transféré dans la bande de conduction ne participe plus à une liaison cristalline, mais peut par contre participer à la conduction électrique ; il est dit « quasi-libre », puisqu'il subit néanmoins l'influence du réseau.

Une manière simple de représenter cet électron est de le considérer comme une particule libre affectée d'une charge $-q$, d'une masse effective m_e^* différente de la masse au repos de l'électron, et variant selon sa position dans le diagramme $E(k)$. C'est l'approximation de la masse effective (AME), qui prend également en compte l'influence du réseau sur l'électron. Nous reviendrons plus tard sur ce modèle (voir section 1.2.2.2).

Dans le même temps où un électron atteint la bande de conduction, la place qu'il occupait dans la bande de valence est désormais vacante. Celle-ci peut être prise par un autre électron de la bande de valence, qui laissera alors à son tour une place vacante. Plutôt que de suivre le mouvement de tous les électrons de la bande de valence, on associe à un état vacant la dénomination de « trou », à laquelle on attribue une masse effective m_h^* (le h provenant de *hole* pour « trou » en anglais), et une charge $+q$ de la même manière que pour l'électron.

Si un photon d'énergie suffisante arrive sur un semi-conducteur à l'état d'équilibre, l'électron excité et le trou engendré sont à une distance suffisamment lointaine l'un de l'autre pour que leur énergie coulombienne d'attraction soit négligeable. Si l'électron et le trou se trouvent plus proches l'un de l'autre, ils forment alors une paire électron-trou, appelée communément exciton. Le concept d'exciton a été pour la première fois énoncé par Yakov Frenkel en 1931 [30], démontrant que l'excitation d'un cristal autour de son état fondamental est possible en considérant l'électron lié à une lacune. Le potentiel d'interaction coulombien permet à l'exciton d'avoir une énergie un peu plus faible que celle de la bande interdite, faisant apparaître à basse température un pic dans le spectre d'absorption des semi-conducteurs. Cette pseudo-particule se comporte dans les semi-conducteurs massifs comme un atome d'hydrogène, le trou jouant le rôle du proton.

La fluorescence dans un semi-conducteur peut alors être obtenue par recombinaison radiative de l'exciton par émission d'un photon d'énergie $h\nu = E^*$ (avec E^* l'énergie de la transition excitonique). L'excès d'énergie $h\nu_{\text{exc}} - E^*$ (ν_{exc} étant la fréquence du photon incident) obtenu lors de l'excitation est évacué sous forme de chaleur. On définit également le rayon de Bohr de l'exciton a_{bohr}^* , correspondant à l'extension spatiale de l'exciton au sein du semi-conducteur comme [31] :

$$a_{\text{bohr}}^* = \varepsilon \frac{m_e}{m_{\text{exc}}^*} a_0 \quad \text{avec} \quad m_{\text{exc}}^* = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (1.1)$$

où ε est la constante diélectrique du matériau, m_e la masse d'un électron, et a_0 le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène [32] ($a_0 \approx 0,53 \text{ \AA}$). m_{exc}^* est définie comme la masse effective de l'exciton. Le rayon de Bohr dépend fortement du matériau considéré et a des implications importantes sur les propriétés des semi-conducteurs. Nous reviendrons dessus au paragraphe 1.2.2.1.

Dans cette thèse, l'étude portera sur des nanocristaux semi-conducteurs dits de types II-VI. Cette dénomination signifie qu'ils sont constitués d'atomes des colonnes II et VI

du tableau périodique de Mendeleiev, respectivement. Les nanocristaux étudiés ont un cœur de sélénure de cadmium (CdSe). Le paragraphe suivant est donc naturellement centré sur la structure de bande du CdSe, qui nous permettra d'étudier ses propriétés excitoniques par la suite.

1.2.1.3 Cas du CdSe massif

Le CdSe est un composé inorganique, semi-conducteur, qui existe sous deux formes cristallines stables : wurtzite (hexagonale compacte) et zinc-blende [33]. Sous la première forme, le CdSe est un semi-conducteur à gap direct d'énergie $E_g \approx 1,75$ eV [34]. Pour la seconde forme, le gap est différent, de l'ordre de 1,66 eV. Dans le cas des nanocristaux, le CdSe est souvent sous la forme wurtzite [27].

La configuration d'un atome de sélénium est : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ tandis que la configuration électronique d'un atome de cadmium est : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$. Les orbitales atomiques de ces deux composés interagissent entre elles de telle manière que le nuage électronique correspondant à l'orbitale s du cadmium se délocalise pour assurer une liaison covalente avec les atomes de sélénium. La bande de valence du CdSe est alors essentiellement constituée des électrons p du sélénium, complétée par les électrons s du cadmium [35], tandis que la bande de conduction provient de l'orbitale s du cadmium.

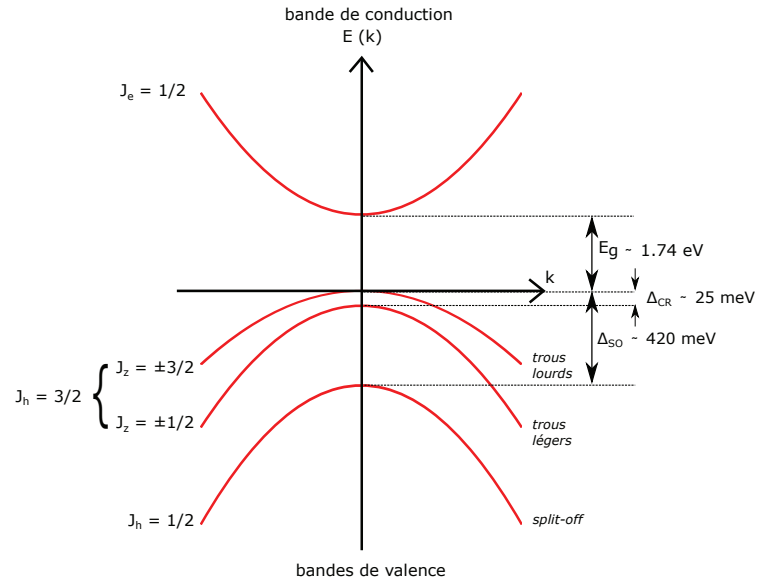


FIGURE 1.2 – Schéma simplifié de la structure de bande du CdSe massif dans le cas d'une structure wurtzite.

La dégénérescence d'un état énergétique étant donné par le nombre d'états ayant cette énergie, la bande de valence est dégénérée 6 fois, tandis que la bande de conduction l'est 2 fois par le spin de l'électron. Cependant, dû à l'importante interaction spin-orbite

présente dans le sélénium [36], la dégénérescence dans la bande de valence peut être partiellement levée. On montre alors que le moment angulaire de la fonction de Bloch J du trou (voir section 1.2.2.2) peut prendre les valeurs $1/2$ et $3/2$, dégénérées 2 et 4 fois respectivement. La deuxième bande ($J = 3/2$) se dédouble en plus pour $k \neq 0$, chaque bande correspondant à deux projections différentes du moment angulaire sur l'axe cristallin. Il en résulte 3 bandes de valence distinctes, représentées en figure 1.2.

La première, séparée de E_g de la bande de conduction, possédant la courbure la moins élevée, correspond au moment angulaire $J = 3/2$ et à la projection selon l'axe cristallin $J_z = \pm 3/2$. Cette bande est appelée bande des *trous lourds*.

La seconde, séparée également de E_g de la bande de conduction, possédant une courbure plus élevée, correspondant au moment angulaire $J = 3/2$ et à la projection selon l'axe cristallin $J_z = \pm 1/2$. Cette bande est appelée bande des *trous légers*. Il convient de préciser qu'en structure wurtzite, les bandes de trous légers ou lourds peuvent être décalées en énergie dû à un terme de champ cristallin Δ_{CR} , de l'ordre de 25 meV.

Enfin, il existe une troisième bande, appelée bande de *split-off*, plus basse en énergie, et séparée de $E_g + \Delta_{SO} + \Delta_{CR}$ de la bande de conduction, avec Δ_{SO} le décalage énergétique par rapport à la bande des trous lourds (420 meV dans le cas du CdSe [31]).

1.2.2 Boîte quantique et effets de confinement

Lorsque l'on passe à des échelles spatiales de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les niveaux d'énergie accessibles à l'exciton sont modifiés. En effet, de par les conditions aux limites sur les fonctions d'onde de l'électron et du trou, les états d'énergie accessibles à l'exciton se discrétisent. On parle alors de confinement quantique : on passe d'un continuum d'énergie pour le semi-conducteur massif à des états discrets. On définit comme boîte quantique un nanocristal semi-conducteur pour lequel des effets de confinement quantique sont présents dans les trois dimensions de l'espace.

1.2.2.1 Description du phénomène de confinement

Le confinement quantique est la base des boîtes quantiques, parfois surnommées « atomes artificiels » dû à la discrétisation des états d'énergie [37]. L'interaction coulombienne, qui varie en $1/R$ est alors en compétition avec le confinement quantique qui varie lui en $1/R^2$ (cette dépendance sera montrée dans la section suivante), R étant le rayon du nanocristal. La zone du nanocristal où l'exciton est confiné se dénomme le cœur. Selon la valeur de R par rapport au rayon de Bohr a_{bohr}^* de l'exciton (qui dépend du matériau utilisé), le type de confinement peut être fort ou faible [31].

- si $a_{\text{bohr}}^* < R$, le confinement est dit faible, car l'extension spatiale de l'exciton est plus faible que la taille du cœur. Dans ce cas là, le terme de confinement quantique est considéré de manière perturbative dans le calcul des fonctions d'onde de l'exciton.
- si $a_{\text{bohr}}^* > R$, c'est cette fois le potentiel coulombien qui est traité de manière perturbative face au confinement quantique. Le confinement est dit fort, et l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou baisse légèrement l'énergie des transitions excitoniques.

Dans le cas du CdSe, l'extension spatiale de l'exciton est de l'ordre de 56 Å. Ainsi, pour un nanocristal de CdSe de taille typique comprise entre 1 et 4 nm, on se situera en régime de confinement fort. Un modèle simple consiste alors à considérer l'électron et le trou comme des particules de masse effective m_e^* et m_h^* , respectivement, dans un puits de potentiel infini, avec des courbures de bandes paraboliques au voisinage de $k = 0$. Ce modèle a été proposé par Al. L. Efros et A. L. Efros en 1982 [38], puis développé plus tard par L. E. Brus en 1982 [39], et est décrit brièvement dans le paragraphe suivant.

1.2.2.2 Confinement de l'électron et du trou

L'approche consiste à considérer le trou et l'électron séparément, puisque l'interaction coulombienne est perturbative (cas de confinement fort). On écrit la fonction d'onde $\Psi_e(r_e)$ (r_e étant la position de l'électron au sein du semi-conducteur) de l'électron comme le produit d'une fonction enveloppe $\Phi_e(r_e)$, caractérisant le confinement, et d'une fonction de Bloch locale $u_0(r_e)$. Cette dernière est caractéristique et calculée pour un semi-conducteur massif. Elle varie à l'échelle de la maille du réseau cristallin, et peut être déterminée à l'aide de la méthode des liaisons fortes [40], non détaillée ici. On a alors :

$$\Psi_e(r_e) = u_0(r_e)\Phi_e(r_e) \quad (1.2)$$

On écrit l'équation de Schrödinger pour la fonction enveloppe, considérant un puits de potentiel sphérique :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{\nabla}^2 + V(r_e) \right) \Phi_e(r_e) = E\Phi_e(r_e) \quad \text{où} \quad V(r_e) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_e \leq R \\ +\infty & \text{si } r_e > R \end{cases} \quad (1.3)$$

La solution de cette équation nous donne finalement [31, 35, 39] :

$$\Phi_e(r_e) \propto \frac{j_l(k_{ln}r_e)}{r_e} Y_l^m \quad (1.4)$$

où j_l est la fonction de Bessel d'ordre l , et Y_l^m une harmonique sphérique, tandis que les énergies des électrons sont données par :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 k_{ln}^2}{2m_e^*} \quad (1.5)$$

avec l, m, n entiers positifs. Le potentiel étant considéré infini aux bords du système, cela implique que les valeurs de k soient données par les zéros de la fonction d'onde à ces endroits (en $r_e = R$). On obtient alors des fonctions de type hydrogénoïde, avec n le nombre quantique radial, et l et m les nombres quantiques angulaires. La première valeur de l'énergie ($n = 1$) correspond à l'état 1s et est donnée par $k = \pi/R$. Dans l'approximation des bandes paraboliques, on obtient alors pour le niveau d'énergie fondamental de l'électron dans la bande de conduction :

$$E_e^{100} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (1.6)$$

On peut effectuer un traitement similaire avec un trou de masse effective m_h^* . L'énergie de l'exciton E^* est ensuite obtenue [39] :

$$E^* = E_e^{nlm} + E_h^{nlm} + E_g - 1,8 \frac{q^2}{\varepsilon R} \quad (1.7)$$

avec E_h^{nlm} l'énergie du trou, E_g l'énergie du gap, et le troisième terme étant un terme correctif dû à l'interaction coulombienne considérée comme une perturbation (ε étant la constante diélectrique du matériau) [41]. Une conséquence immédiate que l'on observe à partir de ces calculs est que l'énergie de l'exciton augmente fortement (comme $1/R^2$) lorsque la taille du nanocristal diminue. En jouant sur la taille du cœur, il est ainsi possible de contrôler l'énergie de la transition excitonique. L'équation (1.7) est relativement simple, et caractériserait les spectres d'absorption des nanocristaux dans le cas idéal où les bandes de valence et de conduction sont parfaitement paraboliques, et découplées les unes des autres.

Ce n'est cependant pas le cas, et ce modèle ne reste donc pas assez précis pour décrire correctement les observations expérimentales, notamment aux petites tailles de nanocristaux [42, 43]. Ce modèle est donc principalement utile pour une description qualitative et non quantitative des propriétés optiques des semi-conducteurs.

Des modèles plus précis existent, prenant en compte la non-parabolicité des bandes, ainsi que la structure complexe de la bande de valence en considérant des hamiltoniens multibandes pour le calcul des énergies des électrons et des trous [44, 45]. Le lecteur intéressé trouvera un résumé détaillé des différents modèles d'hamiltoniens multibandes existants et des considérations effectuées dans la revue complète de Al. L. Efros et M. Rosen [31], par exemple.

Pour les états d'énergie accessibles des électrons et des trous, on utilise alors la notation atomique standard nQ_j [31]. n représente le nombre quantique ordinal, $Q = S, P, D, \dots$ est la notation spectroscopique pour les plus faibles valeurs de L prenant place dans les équations des fonctions d'onde (L étant le moment angulaire de la fonction enveloppe), et $j = J + L$ est le moment angulaire total.

En tenant compte des règles de sélection, on montre que le niveau fondamental de l'électron s'écrit $1S_{1/2} \equiv 1S_e$, tandis que le niveau fondamental du trou permettant une transition optique est le niveau $1S_{3/2}$. L'état fondamental de l'exciton est finalement noté $1S_e 1S_{3/2}$. L'accord des théories multibandes avec l'expérience est alors excellent, notamment pour les nanocristaux de CdSe [31, 42].

Une autre approche pour le calcul des niveaux d'énergie, basée sur la méthode des liaisons fortes et du recouvrement des orbitales atomiques donne des résultats en bon accord avec l'expérience pour différents types de semi-conducteurs, et permet également de prendre en compte les liaisons de surface pendantes [40, 46]. La surface des boîtes quantiques a en effet un rôle considérable sur les propriétés de luminescence. Pour un nanocristal de 4 nm de diamètre, on a typiquement quelques centaines d'atomes présents dans le cœur de la boîte, avec une proportion de quelques dizaines de pourcents en surface. Une bonne qualité de surface est donc nécessaire. Nous allons maintenant voir quelles sont les méthodes mises en œuvre pour synthétiser des boîtes quantiques.

1.2.3 Structure et synthèse des boîtes quantiques

Les premières études concernant les propriétés optiques des boîtes quantiques ont commencé durant les années 1980 avec A. Ekimov et son groupe. Ceux-ci ont développé une méthode de synthèse de verres dopés par des nanocristaux semi-conducteurs. Peu après, les nanocristaux colloïdaux en solution ont fait leur apparition, notamment suite à la théorie développée par Al. L. Efros [38] et L. E. Brus [39], marquant l'émergence d'un nouveau domaine de recherche. Facilement manipulables et intégrables dans différentes structures, les boîtes quantiques colloïdales sont le sujet d'intérêt de cette thèse.

1.2.3.1 Synthèse du cœur

La méthode répandue actuellement pour la synthèse de boîtes quantiques colloïdales est celle dite de précurseurs organo-métalliques. Les premières synthèses de ce type ont été effectuées dans les années 1990, d'abord par l'équipe de M. Bawendi [47], puis par P. Alivisatos et P. Guyot-Sionnest [48, 49].

La méthodologie, les précurseurs chimiques, et le solvant sont choisis afin de remplir trois conditions : une bonne cristallinité des particules, une faible dispersion en taille (monodispersité), ainsi qu'une bonne qualité de surface. La première condition peut être remplie en choisissant un solvant avec une haute température d'ébullition, permettant le recuit des particules durant la croissance. La taille des nanoparticules s'obtient en différenciant dans le temps deux processus : la nucléation et la croissance de germes. Des petits noyaux de nanocristaux sont vite formés après un ajout rapide des précurseurs, cela étant suivi par une croissance linéaire plus lente. Une durée déterminée de cette croissance engendre une taille déterminée du cœur du nanocristal. Lorsque la taille désirée est atteinte, les nanocristaux ont la surface partiellement passivée par des ligands du solvant. Cela permet une bonne solubilité, évite leur agrégation en solution, et supprime en partie les sites électroniques de surface associés aux liaisons pendantes.

1.2.3.2 Passivation de la surface : systèmes cœur/coquille

La passivation de la surface du cœur est peu stable et incomplète, engendrant des défauts de surface par lesquels un exciton créé est susceptible de se désexciter. Autrement dit, de nouveaux canaux non radiatifs sont ouverts, si bien que le rendement quantique des nanocristaux est seulement de l'ordre de quelques pourcents. Afin de remédier à cela, une coquille d'un autre matériau de gap bien supérieur au précédent peut être ajouté autour du nanocristal, passivant les liaisons de surface, et confinant spatialement l'exciton dans le cœur du nanocristal. A la suite de cela, une passivation de la surface de la coquille a lieu afin de garantir la bonne solubilité des particules en solution. Avec cette méthode, de nombreux cristaux de type cœur/coquille ont été synthétisés, avec une très bonne stabilité chimique et photophysique [33, 48, 50–53]. Différentes méthodes existent de nos jours pour changer la fonctionnalisation de surface, permettant d'introduire les boîtes quantiques dans de nombreux solvants [9, 10]. Il est également possible de contrôler la taille, la forme, et la surface des nanocristaux avec une assez bonne précision, et d'obtenir ainsi des émissions allant du bleu à l'infrarouge, même si cela est restreint pour le moment à peu de types de matériaux (le CdSe en fait partie).

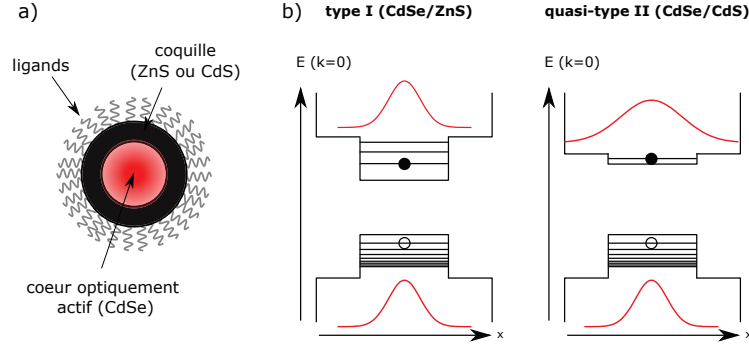


FIGURE 1.3 – a) Schéma représentatif de la structure d'une boîte quantique de type cœur/coquille. b) Schéma en $k = 0$ de la structure en énergie en fonction du rayon r d'une boîte (à gauche) de CdSe/ZnS et (à droite) de CdSe/CdS. Les fonctions d'onde des électrons (représentés par les ronds noirs) et des trous (ronds vides) dans l'état de plus basse énergie sont représentées schématiquement en rouge. Dans le cas d'une structure de quasi-type II, on observe une plus grande délocalisation de l'électron au sein de la boîte quantique en entier, tandis que le trou reste confiné au centre dans les deux cas.

En particulier, la structure de la coquille modifie grandement les propriétés optiques des nanocristaux [52–55]. Selon le matériau utilisé pour enrober le cœur du nanocristal, l'alignement des bandes entre le cœur et la coquille sera différent. On distingue donc plusieurs types de systèmes cœur/coquille, dont deux présentés en figure 1.3.

- *Les systèmes de type I.* Dans ce cas, la bande interdite de la coquille est à peu près également répartie par rapport aux bandes du cœur, et généralement de taille bien supérieure. L'électron et le trou, lorsqu'ils sont dans leur état de plus basse énergie, sont bien confinés à l'intérieur du cœur.
- *Les systèmes de type II.* Il y a cette fois un décalage entre les bandes interdites du cœur et de la coquille, de telle manière que les états d'énergie les plus faibles de l'un des porteurs de charge sont situés dans la coquille, tandis qu'ils sont situés dans le cœur pour l'autre porteur. Les temps de vie excitoniques dans ce type de boîtes sont plus longs que dans le cas des systèmes de type I, dû au faible recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou.
- *Les systèmes de quasi-type II.* Ce type se situe entre les deux précédentes. Dans ce cas, le décalage des deux bandes de valence ou des deux bandes de conduction est faible, tandis que les autres bandes sont décalées en énergie d'une manière similaire au type I. Une charge est donc délocalisée dans l'ensemble du nanocristal, tandis que la charge restante est confinée dans le cœur.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des nanocristaux de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS. Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur ayant un gap de 3.7 eV [34], engendrant une nanostructure de type I du système cœur/coquille. Le sulfure de cadmium (CdS) a lui un gap de l'ordre de 2.5 eV [34] et crée une nanostructure de quasi-type II. Nous reviendrons sur le choix de ces boîtes en particulier au cours des chapitres suivants.

1.2.4 La fluorescence des boîtes quantiques colloïdales

1.2.4.1 Notions de fluorescence

Un corps fluorescent en général est un système capable de passer d'un état fondamental à un état excité par absorption de photon, cette absorption étant suivie par l'émission spontanée d'un photon d'énergie inférieure. On définit la probabilité moyenne d'émission d'un photon par unité de temps comme le taux de recombinaison radiatif γ_r . L'inverse de cette probabilité donne alors le temps de vie radiatif moyen τ_r de l'atome dans l'état excité. Expérimentalement, un système fluorescent a également une probabilité de se relaxer de manière non radiative (par exemple par échange de phonons avec la matrice), représentée par le taux de recombinaison non radiatif γ_{nr} . On définit alors le rendement quantique η du système étudié pour caractériser le taux de recombinaison radiatif par rapport au taux de recombinaison total $\gamma = \gamma_r + \gamma_{nr}$:

$$\eta = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (1.8)$$

Un bon émetteur fluorescent aura donc un rendement quantique proche de 1. C'est notamment le cas de certaines boîtes quantiques de types cœur/coquille (CdSe/ZnS, ou CdSe/CdS) [20, 33, 51, 56], de nanoparticules dopées par des ions de terres-rares [57], ou de certains fluorophores [56]. Un système non fluorescent aura un rendement quantique proche de zéro, comme les nanoparticules métalliques [58, 59], ou certaines molécules [60].

La probabilité de transition radiative est une grandeur qui ne se mesure que sur des échantillons statistiques. Elle peut être déterminée en mesurant la durée de vie moyenne τ d'un état excité, ces deux grandeurs étant liées par la relation simple : $\gamma = \tau^{-1}$. Ceci peut être fait de deux manières selon le principe ergodique : ou bien en calculant une moyenne statistique sur un grand nombre de particules identiques, ou bien en effectuant une moyenne sur des mesures individuelles. Si l'on considère que $N_2(t)$ particules luminescentes d'un échantillon sont dans l'état $|2\rangle$, alors le nombre $dN_2(t)$ de particules se relaxant spontanément (de manière radiative ou non) vers le niveau fondamental $|1\rangle$ pendant l'intervalle de temps dt s'écrit :

$$dN_2(t) = -\gamma N_2(t)dt \quad (1.9)$$

Cette équation différentielle se résout aisément, et on trouve :

$$N_2(t) = N_2(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{et} \quad \eta_{2,r}(t) = \gamma_r N_2(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.10)$$

où $\eta_{2,r}$ est le taux de particules se désexcitant de manière radiative au sein de la population N_2 . Pour un échantillon de particules strictement identiques, le nombre de particules se désexcitant par émission de photons suit donc une loi exponentielle représentée par (1.10).

1.2.4.2 Transitions optiques autorisées : rôle de la structure fine

Nous avons vu aux paragraphes précédents que l'exciton peut posséder plusieurs valeurs d'énergie discrètes, dépendantes des niveaux d'énergie occupés par l'électron et le

trou. On parle de transition excitonique lorsqu'il y a recombinaison radiative de l'électron et du trou. Chaque transition excitonique a une probabilité différente d'avoir lieu, qui est donnée par l'élément de matrice dipolaire électrique P de la transition. On note alors la force de la transition comme proportionnelle à :

$$P = |\langle \Psi_e(r) | H_I | \Psi_h(r) \rangle|^2 \quad (1.11)$$

avec H_I l'hamiltonien d'interaction, ici dipolaire électrique. En général, on peut considérer que la fonction enveloppe varie peu par rapport à la fonction de Bloch locale (voir partie 1.2.2.2). Il est alors possible d'exprimer P sous la forme du produit de l'élément de matrice dipolaire P_{massif} pour le matériau massif (donné par l'action de l'opérateur dipolaire électrique sur les fonctions de Bloch locales), et de l'intégrale de recouvrement I_{rec} des fonctions enveloppes de l'électron et du trou. On obtient alors [38, 39] :

$$P = |P_{\text{massif}}|^2 \cdot I_{\text{rec}} \quad (1.12)$$

La première transition dipolaire correspond à la recombinaison de l'électron à partir de son état fondamental $1S_e 1S_{3/2}$. Les autres états correspondent à des états d'énergies plus élevées de l'exciton. L'état fondamental est dégénéré 8 fois dans un nanocristal de CdSe : 4 fois pour le trou et 2 fois pour l'électron. Cette dégénérescence est levée par la structure fine de la boîte quantique, qui doit être prise en compte pour décrire correctement les observations expérimentales. La structure fine a été étudiée dans les années 1990 par Al. L. Efros et M. G. Bawendi. Le lecteur intéressé pourra trouver une description plus détaillée en [27]. On se contentera ici de donner un bref résumé. On montre que la dégénérescence est partiellement levée en introduisant 3 termes correctifs dans l'hamiltonien du système :

- Le terme de champ cristallin Δ_{CR} présent pour un nanocristal sous forme wurtzite, provenant de l'anisotropie de la structure cristalline.
- L'interaction d'échange, qui provient de l'interaction coulombienne entre les porteurs de charge, et qui mixe les états de spin de l'électron et du trou. La contribution de l'interaction d'échange dépend de la distance moyenne entre l'électron et le trou, et croît fortement lorsque la taille du nanocristal diminue.
- La forme non-sphérique du cristal, pouvant être oblate ou prolata.

Lorsque ces trois termes sont considérés dans le modèle de l'hamiltonien multibandes, l'état fondamental dégénéré 8 fois initialement est séparé en 5 niveaux distincts, caractérisés par la projection du moment angulaire total de l'exciton F , somme de celui de l'électron $j_e = 1/2$, et de celui du trou $j_h = 3/2$. On obtient 1 niveau avec $F = \pm 2$, 2 niveaux avec $F \pm 1$, et 2 niveaux avec $F = 0$. La force et la position de chaque niveau peuvent être calculées [27], comme représenté en figure 1.4 pour une boîte sphérique, avec les conventions U et L pour les niveaux de plus haute et plus faible énergies (*upper* et *lower*), respectivement, correspondant à la même projection du moment angulaire total.

Parmi ces 5 niveaux, 3 seulement sont optiquement actifs (voir figure 1.4), puisqu'un photon émis ou absorbé ne peut avoir un moment angulaire de 2.

Les prédictions données par le modèle (1.12) en considérant la structure fine sont en bon accord avec l'expérience [27, 42, 44]. Pour une boîte quantique à symétrie sphérique, le niveau excitonique de plus faible énergie correspond à une transition interdite (voir

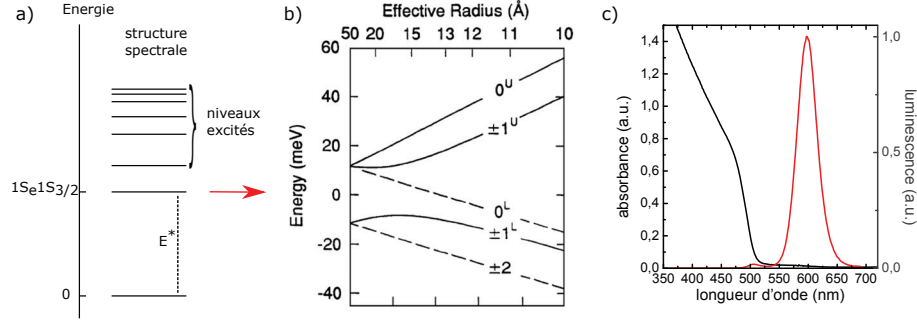


FIGURE 1.4 – a) Schéma des niveaux d'énergie de l'exciton dans une boîte de CdSe et b) représentation énergétique de la structure fine de l'état fondamental de l'exciton pour une boîte sphérique en fonction de la taille du cœur, extraite de la référence [27]. Les transitions optiquement actives sont représentées par les traits pleins, et les transitions optiquement passives par les traits en pointillés. Les nombres correspondent aux valeurs du moment angulaire total F . c) Spectres expérimentaux à température ambiante d'absorption (en noir) et d'émission (en rouge) d'une boîte de CdSe/CdS avec une émission centrée à 597 nm.

figure 1.4). C'est ce qui explique le temps de recombinaison très long observé à basse température pour les nanocristaux de CdSe [29]. Des mesures à basse température permettent également de mettre en évidence des pics fins, correspondant clairement aux différents niveaux excitoniques. A température ambiante, on a un mélange thermique des états de structure fine qui permet à l'exciton de se recombiner par une transition optique autorisée [61,62]. De plus, le couplage des niveaux excitoniques avec les phonons de la matrice induit des pics larges, engendrant une absorption quasi-continue sur les longueurs d'ondes inférieures à l'émission fondamentale.

Un décalage entre les pics d'absorption et d'émission a également été observé pour les boîtes de CdSe. Ce décalage est nommé décalage de Stokes, et s'explique par le fait que l'absorption se fait uniquement par les transitions optiquement autorisées. En revanche, l'émission est le résultat d'un mélange entre les différents niveaux de structure fine, et peut avoir lieu à partir d'une transition interdite (de plus basse énergie), en étant assistée par un échange de phonons. La figure 1.4 présente un spectre d'absorption typique d'une boîte de CdSe/CdS et son spectre d'émission correspondant, pour une émission à 597 nm. Cette boîte a été synthétisée au sein de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI) par l'équipe de B. Dubertret.

1.2.4.3 Absorption, thermalisation, et luminescence

Nous avons discuté dans les paragraphes précédents de la structure en énergie des boîtes quantiques. Nous allons maintenant résumer l'enchaînement des processus qui conduisent au phénomène de luminescence, présenté en figure 1.5. L'absorption peut avoir lieu à condition que la transition optique soit autorisée pour l'électron. Près de la résonance excitonique et à basse température, les transitions sont très sélectives. En revanche, pour des énergies d'excitation supérieures au gap et à température ambiante,

l'absorption est continue. C'est le cas par exemple avec une excitation dans le bleu (380 – 480 nm) pour des émetteurs dans le vert-rouge (500 – 700 nm) avec une petite coquille de ZnS.

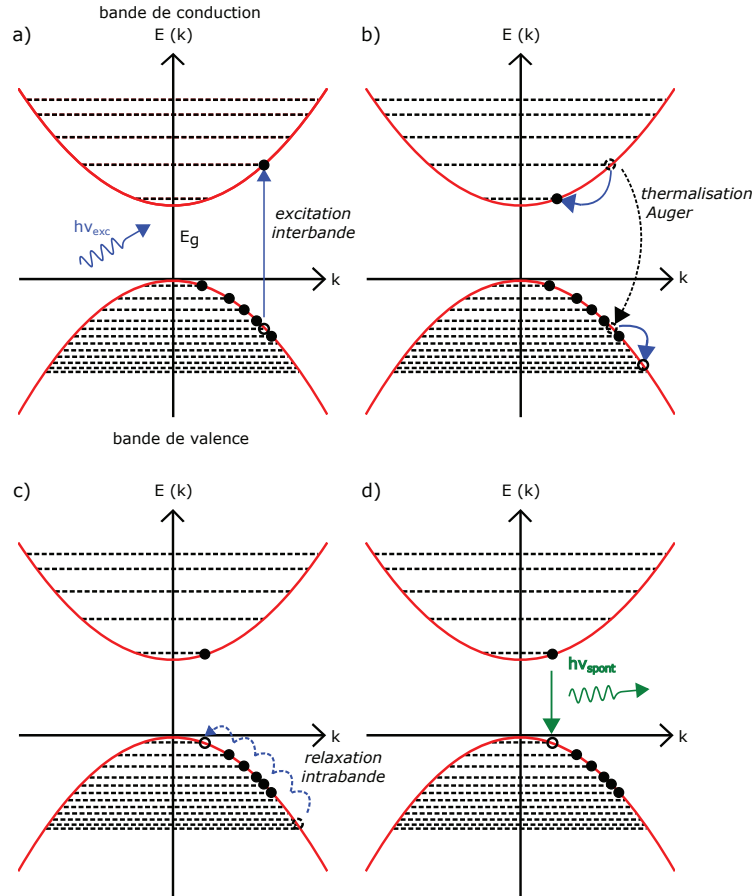


FIGURE 1.5 – Représentation des phénomènes successifs a) d'absorption, b) de thermalisation de l'électron, c) de thermalisation du trou, et d) d'émission.

Une fois l'exciton engendré, le trou peut retourner à son niveau fondamental par échange de phonons avec la matrice environnante compte tenu des faibles écarts énergétiques entre les niveaux dans la bande de valence. La situation est plus complexe pour l'électron.

Dans un semi-conducteur massif, la relaxation intrabande de l'électron se fait de la même manière que pour le trou. En revanche, les écarts entre les niveaux dans une nanostructure sont trop élevés pour permettre une relaxation par couplage avec les phonons pour l'électron [63,64]. Un processus qui prend place est la thermalisation Auger [63,64], qui correspond à un transfert de l'énergie de l'électron au trou par interaction coulomb-

biennne. Dans les nanostructures, la faible séparation entre l'électron et le trou rend ce processus très efficace (contrairement aux matériaux massifs). Le trou est projeté loin du bord de bande, tandis que l'électron peut relaxer vers l'état $1S_e$. C'est ce qui permet à l'exciton de relaxer vers son état de plus basse énergie, avec la thermalisation dans la bande de valence. Le temps moyen de thermalisation de l'exciton est généralement admis comme étant de l'ordre de la picoseconde pour les boîtes quantiques colloïdales de CdSe [63–65]. Selon la force de la transition excitonique, la recombinaison se fera plus ou moins rapidement, avec ou sans émission de photon.

Comme mentionné au paragraphe 1.2.3.2, dans un système cœur/coquille, le nombre de défauts et donc d'états pièges accessibles à l'exciton est minimisé et l'exciton a donc une probabilité plus élevée de se recombiner en émettant un photon. Dans un tel système, les expériences ont montré que le temps de vie moyen de l'exciton dans l'état fondamental est généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes [20,66,67]. Brokmann *et al.* ont montré lors de la dernière décennie que le rendement quantique d'une boîte unique est proche de l'unité, pourvu que l'exciton soit dans un nanocristal neutre [20] électriquement. En effet, le cœur du nanocristal peut être chargé, affectant sa luminescence : c'est le phénomène de clignotement, que nous allons maintenant aborder.

1.2.5 Le phénomène de clignotement

Les boîtes quantiques possèdent de nombreux avantages par rapport aux colorants organiques dans les applications biologiques, *e.g.* une bonne photostabilité, une large gamme d'absorption, et une émission fine et ajustable selon la taille. Elles possèdent cependant une luminescence qualifiée d'intermittente, aléatoire dans le temps, appelée « clignotement » : elles émettent de la lumière pendant un certain temps (état ON), puis subissent une période « sombre » durant laquelle peu de photons sont émis (état OFF). Nirmal *et al.* [68] furent les premiers à observer cette transition aléatoire entre des états émissifs et non-émissifs d'une boîte quantique de CdSe à température ambiante.

Un mécanisme proposé pour expliquer ce phénomène est une photoionisation du cœur du nanocristal. L'électron ou le trou est éjecté à l'extérieur du cœur du nanocristal, de telle manière que le cœur se retrouve chargé par la charge restante. Dans ce cas là, de nouveaux canaux non radiatifs sont ouverts, et la boîte quantique est dans l'état OFF. L'hypothèse la plus formulée pour expliquer l'inhibition de la luminescence, est la recombinaison Auger à trois charges [65,69]. Lorsque le cristal est chargé et qu'un exciton est créé, celui-ci peut se désexciter non radiativement par transfert d'énergie à la charge spectratrice du nanocristal. Cependant, au vu des observations expérimentales, la recombinaison Auger est supposée n'être pas le seul mécanisme qui a lieu. Par exemple, Rosen *et al.* [70] ont montré que le temps de vie de l'état sombre ne suit pas la dépendance en taille attendue pour une recombinaison du type Auger, mais que ce dernier apparaît tout de même pour des hautes puissances d'excitation du nanocristal.

Le clignotement peut être un problème récurrent pour l'utilisation des boîtes quantiques comme nanosondes, car l'occurrence d'un état OFF peut générer une perte d'information. Il rend biaisée la pertinence des mesures d'ensemble. Dans ce cas, les charges de chaque nanocristal sous excitation optique peuvent être différentes, et les propriétés optiques sondées ne rendent donc pas compte de celles d'un boîte unique dans un

état donné, mais correspondent à une moyenne temporelle de celles d'émetteurs passant aléatoirement d'un état émissif à un état non émissif.

A contrario, il est possible de tirer un avantage de ce phénomène. A titre d'exemple, le clignotement est utilisé pour faire de l'imagerie en super-résolution, permettant de résoudre des boîtes quantiques avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres seulement [71, 72], en comparant des images successives entre lesquelles l'état des boîtes est passé de ON à OFF, ou inversement.

La statistique de clignotement d'une boîte quantique suit également une distribution en loi de puissance, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

1.2.5.1 Statistique du phénomène

La durée des périodes brillantes et sombres de nano-émetteurs sont distribuées en lois de puissance [73–75], sur plusieurs ordres de grandeur dans le temps. Dans ce cas là, la probabilité $P_{\text{ON (OFF)}}$ d'observer un émetteur dans l'état brillant (sombre) pendant l'intervalle t et $t + dt$ est donnée par [76] :

$$P_{\text{ON (OFF)}}(t) = (m_{\text{ON (OFF)}} - 1) \cdot \theta^{m_{\text{ON (OFF)}} - 1} \cdot t^{-m_{\text{ON (OFF)}}} \quad (1.13)$$

avec $m_{\text{ON (OFF)}}$ l'exposant de la loi de puissance associé à l'état brillant ou sombre, et θ le temps de départ du processus de clignotement. Ces exposants caractérisent pleinement la statistique en loi de puissance. Selon leurs valeurs, l'interprétation est différente. Pour les boîtes quantiques colloïdales, des exposants $\lesssim 2$ ont été trouvés, impliquant une non-ergodicité de la dynamique des états ON et OFF [77, 78]. De nombreux modèles ont été développés pour tenter d'expliquer cette dynamique en loi de puissance, le premier étant dû à Randall et Wilkins [79]. Ces derniers ont montré que l'existence d'états pièges distribués exponentiellement en énergie, dans le cas d'émetteurs massifs, pouvait expliquer un déclin de phosphorescence en loi de puissance. Un modèle similaire peut alors expliquer la distribution des états OFF des boîtes quantiques colloïdales.

Cependant, la distribution des états ON est plus difficile à modéliser, et de nombreux modèles plus élaborés ont été développés, permettant de reproduire les résultats attendus, sans pour autant donner une approche universelle de l'explication du phénomène. Une méthode couramment utilisée pour la détermination d'exposants d'une loi de puissance est la méthode de seuil [80] : une ligne de base est introduite dans la trace en intensité de l'émetteur, permettant de distinguer les canaux de hautes intensités de ceux de basses intensités, attribuées respectivement aux périodes ON et OFF. L'équation (1.13) est ensuite utilisée pour ajuster les données. Cependant, cette méthode est biaisée [81], notamment du fait de la répartition des photons de luminescence dans des canaux de taille temporelle finie, dans lesquels l'information sur l'occurrence d'un état ON ou OFF est indéterminée. Cela implique alors une forte dépendance des exposants avec la valeur du seuil ou du temps d'intégration par canal. Les interprétations expérimentales peuvent être de plus compliquées par la dépendance du phénomène avec l'environnement [74], ou encore des caractéristiques de l'excitation [82].

Récemment, Houel *et al.* [76] ont implémenté une méthode robuste de mesure non-biaisée de détermination des exposants de la loi de puissance, pour des boîtes quantiques

de CdSe/CdS. Leur travail repose sur l'utilisation des fonctions de corrélation expérimentales des traces en intensité de boîtes uniques, qui s'affranchit du biais présent avec la méthode de seuil. En comparant des données à un ensemble de simulations, ils ont montré que les boîtes quantiques sondées suivent une loi de puissance avec des exposants $\lesssim 2$, et une précision de 3% sur leur détermination, ouvrant la porte à une conciliation concernant la détermination des exposants de loi de puissance de boîtes uniques.

1.2.6 Dynamique de relaxation des boîtes

La dynamique de l'état excité des boîtes de CdSe/ZnS est également connue pour présenter des canaux de désexcitation non radiatifs comme des états pièges, engendrant des courbes de déclin multiexponentielles sur des temps de vie nanosecondes à température ambiante [67, 83–85]. Les états OFF participent à cette multiexponentialité, de par leur faible émission avec un taux de relaxation bien plus élevé que celui de l'état ON [67, 83–85]. Cela se traduit par l'apparition d'une composante longue dans l'histogramme de déclin, attribuée à l'émission des états ON des boîtes et généralement ajustable par une fonction monoexponentielle. Une composante courte attribuée majoritairement aux états OFF est également visible aux temps courts [67, 83–86]. On mentionne que des expériences plus récentes indiquent que la corrélation entre clignotement et temps de vie est plus complexe que ce simple modèle, en particulier pour les boîtes de CdSe/CdS [85, 87, 88].

Les boîtes quantiques peuvent aussi présenter une émission multiexcitonique, avec un temps de relaxation différent de celui de l'exciton [86, 89], affectant ainsi les courbes de déclin, surtout à hautes puissances d'excitation. La dynamique de relaxation des boîtes quantiques est donc complexe [89], et les conditions expérimentales doivent être choisies soigneusement pour une bonne interprétation des courbes de déclin.

1.3 Influence de l'environnement diélectrique sur les propriétés optiques d'un émetteur

Au cours de la section précédente, nous avons vu qu'une boîte quantique présente un comportement similaire à un atome à deux niveaux. Jusque là, nous avons principalement discuté des paramètres intrinsèques aux boîtes quantiques pour introduire leurs propriétés optiques. Dans la partie qui suit, nous allons nous focaliser sur les paramètres extrinsèques, c'est à dire l'influence de l'environnement. Nous donnerons donc les éléments de compréhension nécessaires pour caractériser l'interaction d'un émetteur avec son environnement, plus particulièrement son environnement diélectrique.

Dans un premier temps, nous introduirons la notion de dipôle induit, qui nous permettra de présenter le concept de champ de polarisation macroscopique. Ensuite, l'étude se portera sur la dépendance du taux d'émission spontanée d'un émetteur dipolaire avec l'environnement. Cette dépendance sera quantifiée tout d'abord par le concept de champ local, puis avec l'électrodynamique classique.

1.3.1 Dipôle induit et moyennage des quantités microscopiques

Une charge à l'arrêt génère un champ électrique statique. Si cette charge est accélérée, le champ électrique est variable dans l'espace et dans le temps. De la même manière, une charge peut être mise en mouvement sous l'effet d'un champ électrique exciteur. Dans un solide, il existe une multitude d'atomes, chaque atome possédant un nuage électronique constitué d'électrons plus ou moins liés au noyau. Si un champ électrique est appliqué sur le matériau, il s'ensuit un décalage des barycentres des charges positives et négatives de chaque atome. On est alors en présence de dipôles induits. Ceux-là génèrent chacun un champ électrique, influant les autres dipôles. L'enjeu consiste alors à caractériser la réponse globale du système, en reliant les quantités microscopiques aux quantités macroscopiques mesurables.

Commençons par donner un aperçu du concept de dipôle induit. Une manière simple de représenter un atome est comme un système composé de deux charges opposées, distinctes, et séparées par une distance \vec{x} susceptible d'évoluer au cours du temps. On peut écrire l'équation du mouvement d'un tel système lorsqu'un champ électrique $\vec{E}(t)$ est appliqué, pour un électron supposé élastiquement lié à son noyau [90] :

$$m \left(\frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{x} \right) = -q \vec{E}(t) \quad (1.14)$$

Ici, m est la masse de la particule considérée, Γ est un facteur d'amortissement (correspondant à des frottements visqueux), et ω_0 est la pulsation du dipôle à la fréquence de résonance. On suppose dans ce cas que les variations spatiales du champ électrique \vec{E} appliqué sont faibles par rapport à l'amplitude du mouvement des charges, et on néglige donc sa dépendance spatiale (approximation dite dipolaire). On suppose également que le champ appliqué est harmonique dans le temps et oscille à la pulsation ω . On a donc $\vec{E}(t) = \vec{E} \exp(-i\omega t)$, et on cherche une solution de \vec{x} sous la forme : $\vec{x}(t) = \vec{x} \exp(-i\omega t)$. En introduisant les expressions de $\vec{x}(t)$ et de $\vec{E}(t)$ dans l'équation (1.14), on obtient :

$$\vec{p} = -q\vec{x} \quad \text{soit} \quad \vec{p} = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \vec{E} \quad (1.15)$$

où \vec{p} correspond à l'amplitude du dipôle induit. On remarque qu'un phénomène de résonance apparaît lorsque la fréquence du champ exciteur est la même que celle de l'atome, correspondant à une forte réponse du matériau. De cette expression, obtenue pour un dipôle isolé, on définit ensuite la polarisabilité linéaire $\alpha(\omega)$ par :

$$\vec{p} = \alpha(\omega) \vec{E} \quad \text{où} \quad \alpha(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (1.16)$$

qui est la grandeur qui nous intéressera par la suite, puisqu'elle nous permettra de faire le lien direct entre le champ agissant sur la particule et la force du dipôle. La polarisabilité d'un atome isolé ne dépend que de l'atome considéré. Ici, Γ a été introduit pour simuler une force de frottement exercée sur l'électron, et correspond à la perte d'énergie de l'électron accéléré, provenant de l'énergie cinétique obtenue sous excitation par le

champ électrique. Ce mécanisme est l'analogie classique de l'émission spontanée, dont une description plus détaillée sera donnée par la suite.

Généralement, pour un matériau isolant dans la gamme spectrale du visible (le verre, par exemple), on a $\omega \ll \omega_0$, de telle manière que l'approximation quasi-statique permet le traitement du mouvement des charges sur des échelles spatiales très inférieures à la longueur d'onde. Dans cette gamme de fréquence, la polarisabilité ne dépend que très faiblement de la fréquence du champ excitateur.

Afin de rendre compte de la réponse globale de tous les constituants d'un matériau, il convient de moyenner les quantités. En effet, il apparaît bien trop compliqué de caractériser exactement et en chaque point de l'espace le champ électrique dit *microscopique* dans un matériau. En lieu et place, il est préférable de définir une quantité qui caractérise directement la réponse de l'ensemble des dipôles.

Dans le volume optique d'excitation du matériau, le nombre de dipôles présents est très élevé (de l'ordre de $10^{21}/\text{cm}^{-3}$), et le champ électrique induit par les dipôles varie très vite spatialement, sur des échelles bien inférieures à la longueur d'onde. Au niveau macroscopique, on lisse les quantités microscopiques autour d'une moyenne. En général, une quantité macroscopique $S_{\text{macr}}(\vec{r}, t)$ (donc mesurable) est calculée en moyennant la quantité microscopique $S_{\text{micr}}(\vec{r}, t)$ sur une zone spatiale de taille $d \ll \lambda$ avec λ la longueur d'onde optique du système étudié, mais aussi telle que $d \gg a$ avec a la distance moyenne entre les particules. On écrit alors [91, 92] :

$$S_{\text{macr}}(\vec{r}, t) = \langle S_{\text{micr}}(\vec{r}, t) \rangle = \int d^3\vec{r}' f(\vec{r}') S_{\text{micr}}(\vec{r} - \vec{r}', t) \quad (1.17)$$

la fonction $f(\vec{r})$ étant une fonction de pondération quelconque, normalisée telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{r}' f(\vec{r}') = 1 \quad (1.18)$$

Bien que souvent choisie de type « sphère dure », une fonction continue et lisse peut aussi être utilisée [91, 92]. De cette procédure, on peut alors définir la polarisation macroscopique \vec{P} d'un matériau comme étant la moyenne des dipôles microscopiques induits \vec{p}_i :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \langle \sum_i \vec{p}_i \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle \quad (1.19)$$

où δ^3 représente la distribution de Dirac à trois dimensions, dont l'unité est l'inverse d'un volume. Dans un milieu diélectrique linéaire, isotrope, et homogène, il est raisonnable de supposer que la polarisation est proportionnelle au champ appliqué \vec{E}_0 . La susceptibilité électrique $\chi(\omega)$, analogue de la polarisabilité microscopique, est introduite, ainsi que la constante diélectrique relative ε , qui dépendent toutes deux de la fréquence de l'onde considérée, selon l'équation (1.16). En considérant un champ incident \vec{E}_0 on a :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}_0 = \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) \vec{E}_0 \quad (1.20)$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide. La réponse globale macroscopique du matériau est donc comprise dans la constante diélectrique relative ε (qui sera appelée constante diélectrique dans la suite de cette thèse). Le champ macroscopique $\vec{E}_{\text{macr}}(\vec{r})$ s'exprime lui en fonction du champ microscopique comme :

$$\vec{E}_{\text{macr}}(\vec{r}) = \langle \vec{E}_{\text{micr}}(\vec{r}) \rangle \quad (1.21)$$

tandis que le champ microscopique \vec{E}_{micr} , en tout point de l'espace, sous application d'un champ \vec{E}_0 uniforme s'écrit :

$$\vec{E}_{\text{micr}}(\vec{r}) = \vec{E}_0 + \sum_i^N \vec{E}^{\text{dip}}(\vec{p}_i, \vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1.22)$$

où \vec{E}^{dip} représente le champ émis en \vec{r} par un dipôle \vec{p}_i situé en \vec{r}_i , dont l'expression sera donnée plus tard (voir partie 1.3.5). Généralement, on aboutit à une équation auto-consistante sur le champ microscopique, puisque celui-ci dépend du champ engendré par les dipôles induits, dont la force dépend elle-même du champ microscopique [93].

1.3.2 Effet de champ local et émission spontanée

Aux vues de la section précédente, on définit trois types de champs :

- Le champ microscopique, qui varie très rapidement à l'échelle microscopique. Il est la somme d'un champ appliqué et du champ créé par chaque dipôle, et est difficile à déterminer en tout point de l'espace.
- Le champ macroscopique, défini précédemment, qui est la moyenne du champ microscopique sur un volume suffisamment large par rapport à l'échelle de variations de ce dernier.
- Le champ local, qui correspond seulement au champ microscopique, mais en un point précis de l'espace, c'est la dénomination utilisée pour caractériser le champ ressenti par un dipôle.

Bien que le champ macroscopique soit celui généralement mesurable, c'est en fait le champ local agissant sur le dipôle considéré qui est important et qui déterminera les propriétés électriques du matériau. Pour caractériser les transitions optiques dans les matériaux, c'est ce dernier qui doit être pris en compte.

1.3.2.1 Taux de transition radiatif

L'émission spontanée intervient comme résultat de l'interaction entre un atome excité et les modes fondamentaux du champ électromagnétique quantifié. Elle correspond à l'émission spontanée d'un photon d'énergie égale à celle de la transition atomique qui

peut avoir lieu au sein d'un atome. Le taux d'émission spontanée γ_r peut être exprimé à partir de la règle d'or de Fermi [94] :

$$\gamma_r = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \langle f | \widehat{H}_I | i \rangle^2 \delta(E_i - E_f) \quad (1.23)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, $\langle f |$ et $| i \rangle$ respectivement les états final et initial d'énergie E_f et E_i de l'ensemble {atome + champ}, et \widehat{H}_I l'hamiltonien d'interaction. Cette expression peut s'obtenir en appliquant la théorie des perturbations dépendante du temps à l'hamiltonien d'interaction.

En considérant l'interaction d'un atome à deux niveaux avec le champ local \vec{E}_{loc} , la probabilité d'émission d'un photon à la fréquence ω pour une transition à ω_0 s'exprime [95] :

$$\gamma_r = \frac{2\pi}{\hbar^2} | \vec{E}_{\text{loc}} \cdot \vec{p}_{12} |^2 \rho(\omega) \delta(\omega - \omega_0) \quad (1.24)$$

avec :

- $\rho(\omega)$, densité d'états d'énergie $E_2 - E_1 = \hbar\omega$ accessibles, où E_2 et E_1 sont respectivement les énergies des états initial et final de l'atome, et ω la pulsation du photon émis.
- \widehat{H}_I a été mis sous la forme de l'hamiltonien dipolaire électrique, mettant en jeu le dipôle de la particule \vec{p}_{12} et le champ électrique local \vec{E}_{loc} , tel que $\widehat{H}_I = \vec{p}_{12} \cdot \vec{E}_{\text{loc}}$.
- $\delta(\omega - \omega_0)$ assure la conservation de l'énergie au cours de l'émission, δ représentant la distribution de Dirac.

Le calcul de la densité d'états accessibles pour des photons de pulsation ω dans un milieu d'indice n nous donne [95] :

$$\rho(\hbar\omega) = \frac{nV\omega^2}{\pi^2 \hbar c^3} \quad (1.25)$$

où V est le volume du matériau considéré, introduit pour la quantification du champ optique, et c la vitesse de la lumière dans le vide de permittivité ε_0 .

A partir de là, on peut remarquer que la probabilité de transition d'un émetteur dépend de deux facteurs : du champ électrique local, de par l'interaction dipolaire électrique, et de l'indice du milieu environnant, à travers la densité d'oscillateurs de champ.

Ces deux grandeurs ne sont pas des caractéristiques intrinsèques de l'émetteur, et sont donc contrôlables par l'expérimentateur. En conséquence, la mesure d'un taux de transition d'un émetteur donne des informations sur son environnement, et inversement. Dans notre cas, et afin d'obtenir l'expression (1.24), on a considéré le couplage de l'atome avec un champ incident \vec{E}_{loc} .

L'avantage de cette considération est qu'il suffit d'exprimer le champ local en fonction d'un champ macroscopique quelconque pour obtenir une expression du taux d'émission spontanée hors vide.

1.3.3 Influence d'un milieu diélectrique

On cherche une relation entre le champ local, caractéristique des phénomènes microscopiques, et le champ macroscopique. Dans le cadre de la réponse linéaire d'un émetteur dans un milieu isotrope, il est tout à fait raisonnable de supposer une relation de proportionnalité entre les deux champs :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = f \vec{E}_{\text{macr}} \quad (1.26)$$

où f est un facteur de proportionnalité. Or, dans un milieu isotrope, le dipôle ne possède pas d'orientation privilégiée, et on a :

$$|\vec{p}_{12} \cdot \vec{E}_{\text{loc}}|^2 = \frac{1}{3} |\vec{E}_{\text{loc}}|^2 |\vec{p}_{12}|^2 \quad (1.27)$$

On peut alors injecter l'égalité (1.26) dans l'expression (1.27). En remplaçant l'expression de $|H_I|^2$ ainsi obtenue dans celle de la probabilité de transition donnée par la règle d'or de Fermi (1.24), on obtient une nouvelle expression du taux de transition radiatif :

$$\gamma_r = \frac{2f^2}{3\pi} \frac{nV\omega_0^2}{\hbar^2 c^3} |\vec{E}_{\text{macr}}|^2 |\vec{p}_{12}|^2 \quad (1.28)$$

Le champ macroscopique s'exprime lui par une expression déduite de la confrontation entre les modèles ondulatoire et corpusculaire de la lumière. En écrivant la densité volumique macroscopique d'énergie électromagnétique comme celle d'un photon dans une boîte de volume V , il est possible de donner une expression de $|\vec{E}_{\text{macr}}|^2$ [95] :

$$|\vec{E}_{\text{macr}}|^2 = \frac{\hbar\omega_0}{2\varepsilon_0 V} \quad (1.29)$$

On obtient finalement l'expression importante de γ_r suivante :

$$\gamma_r = \frac{f^2}{3\pi} \frac{n\omega_0^3}{\hbar c^3 \varepsilon_0} |\vec{p}_{12}|^2 = n f^2 \gamma_{r,\text{vac}} \quad \text{avec} \quad \gamma_{r,\text{vac}} = \frac{1}{3\pi} \frac{\omega_0^3}{\hbar c^3 \varepsilon_0} |\vec{p}_{12}|^2 \quad (1.30)$$

On peut remarquer que le volume introduit pour la quantification du champ dans (1.25) se simplifie avec celui de l'expression (1.29), donnant une probabilité de transition radiative indépendante du volume considéré. Dans l'expression ci-dessus, $\gamma_{r,\text{vac}}$ est le taux d'émission spontanée de l'émetteur dans le vide, c'est donc une caractéristique purement intrinsèque à l'émetteur. On a ainsi montré que toutes les informations concernant l'influence de l'environnement diélectrique sur le taux d'émission spontanée, par des considérations relativement simples, sont comprises dans le préfacteur $n f^2$. Dans le cas d'un milieu très dilué pour lequel l'interaction entre les particules est très faible (comme des gaz par exemple), on peut supposer que le champ local est égal au champ macroscopique, et on a $f \approx 1$. En revanche, pour un émetteur dans un milieu plus dense, une correcte évaluation du facteur f est nécessaire. La partie suivante présentera différents modèles théoriques utilisés pour déterminer ce facteur f .

1.3.4 Modèles de champ local pour un dipôle dans un diélectrique homogène

Nous avons vu dans les sections précédentes que la détermination du facteur f permet de prédire l'évolution du taux d'émission spontanée d'un émetteur en milieu homogène. Nous allons maintenant présenter les approches développées pour trois modèles : le modèle de la cavité virtuelle, le modèle de la cavité vide, et le modèle connu sous le nom de « totalement microscopique ».

La figure 1.6 présente un schéma récapitulatif des modèles de cavité, et une comparaison quantitative de l'évolution du taux d'émission radiatif entre les modèles pour un émetteur plongé dans un milieu d'indice variable.

1.3.4.1 Le modèle de la cavité virtuelle, ou modèle de Lorentz

Ce modèle a été initialement développé par H. A. Lorentz [96], et est la manière conventionnelle de représenter un effet de champ local dans un milieu homogène. D'une manière générale, on introduit une cavité autour du dipôle situé dans le milieu macroscopique, afin de définir une frontière entre un milieu continu macroscopique polarisable, et un milieu discret constitué de dipôles ponctuels identiques, arrangés selon un réseau cubique. La taille de la cavité doit être nettement supérieure à la distance moyenne entre deux dipôles, mais également bien inférieure à la longueur d'onde du champ considéré (voir figure 1.6). L'approche utilisée pour ce modèle est la même que celle pour démontrer la relation bien connue de Clausius-Mossotti, et peut donc être trouvée dans de nombreux ouvrages scientifiques [97]. Le champ \vec{E}_{loc} au centre de la cavité s'écrit comme la somme de trois contributions :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{\text{int}} + E_{\text{ext}} \quad (1.31)$$

où E_0 est le champ externe appliqué, E_{int} est le champ dû à la contribution des dipôles discrets à l'intérieur de la cavité, et E_{ext} est le champ dû au milieu polarisé à l'extérieur de la cavité. Dans le cas du réseau cubique, on montre que le champ induit par les dipôles discrets \vec{p}_i à l'intérieur de la cavité s'annule pour des raisons de symétrie :

$$\vec{E}_{\text{int}} = \sum_{i=0}^N \frac{3(\vec{p}_i \cdot \vec{r})\vec{r} - |\vec{r}|^2 \vec{p}_i}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|^5} = 0 \quad (1.32)$$

Ce résultat se retrouve également dans le cas de dipôles organisés aléatoirement au sein de la cavité.

Le champ appliqué engendre une polarisation du milieu extérieur \vec{P} . La densité volumique de charges ρ_p , en l'absence de charges libres, est due uniquement aux charges de polarisation, et est donnée au premier ordre par :

$$\rho_p(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.33)$$

Dans l'approximation quasi-statique, la polarisation est uniforme partout, sauf à la frontière de la cavité où elle s'annule. On a donc une densité surfacique de charges de

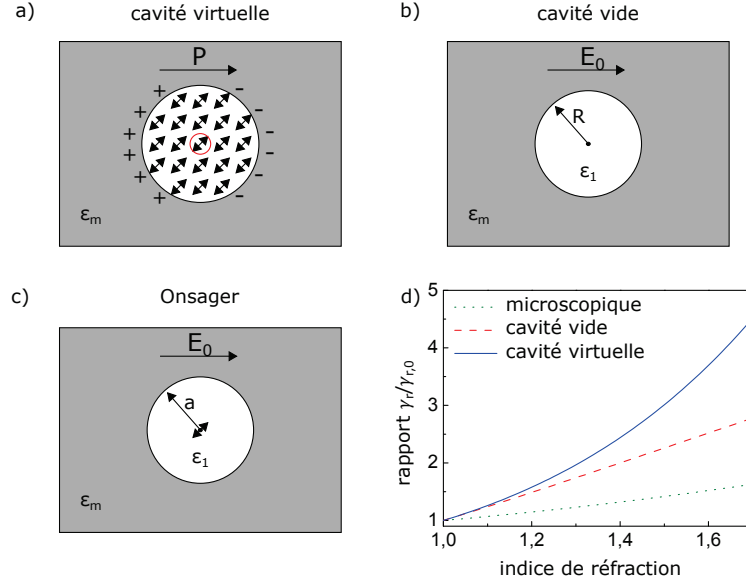


FIGURE 1.6 – Comparaison des différents modèles. a) Modèle de la cavité virtuelle : la sphère définit une frontière entre le milieu composé de dipôles discrets et le milieu macroscopique lointain du dipôle central, entouré en rouge. b) Modèle de la cavité vide : une cavité vide de rayon $R \ll \lambda$ de constante diélectrique ε_1 est introduite dans le milieu macroscopique. L'émetteur se trouve au centre de la cavité. c) Modèle d'Onsager : l'émetteur est au centre de la cavité de rayon a correspondant à son volume d'occupation au sein du matériau, et il faut considérer le champ de réaction dû au champ du dipôle, en plus du champ incident. d) Evolution du taux radiatif relativement à celui dans le vide en fonction du milieu d'indice de réfraction n dans lequel est plongé l'émetteur.

polarisation à la surface de la cavité S , donnée par : $\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{n}$ (\vec{n} étant un vecteur normal à la surface, orienté vers l'extérieur de la cavité), et la contribution extérieure au centre de la cavité est [93] :

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \int_S \frac{\sigma_p(\vec{r})\vec{r}}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}|^4} dS = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (1.34)$$

qui permet finalement d'obtenir pour le champ au centre de la cavité :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (1.35)$$

En intégrant l'équation (1.20) dans (1.35), on obtient l'expression importante :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E}_0 \quad (1.36)$$

et donc le facteur f de l'expression (1.26) pour la cavité virtuelle :

$$f = \frac{\varepsilon + 2}{3} \quad (1.37)$$

En l'absence de dipôles permanents, la polarisabilité macroscopique est simplement la moyenne des dipôles induits, et on a donc, utilisant l'équation (1.19) :

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{\text{loc}} \quad (1.38)$$

N étant la densité volumique de dipôles. A partir de là, on peut écrire la polarisabilité α , remplaçant (1.36) dans (1.38), et écrivant la polarisation sous la forme (1.20) :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3}N\alpha \quad (1.39)$$

qui est l'équation bien connue de Clausius-Mossotti. La notion de cavité introduite ici peut paraître arbitraire et dénuée de sens physique au lecteur. Cependant, elle reste indispensable pour créer la transition entre les effets d'ensemble et les effets des dipôles isolés sur le dipôle central. On surnomme ce modèle *cavité virtuelle* car cette cavité n'a pas de signification physique à proprement parler ; c'est un outil mathématique et conceptuel pour déduire une expression du champ local. Le facteur f obtenu en (1.37) peut ensuite être introduit en (1.30), permettant d'obtenir une expression de l'évolution du taux de relaxation d'un émetteur avec la constante diélectrique du matériau. En 1982, Aspnes proposa une approche microscopique du modèle de la cavité virtuelle [93]. Partant cette fois-ci des relations microscopiques, il introduisit les champs macroscopiques comme moyennes, et obtint la même relation que (1.36), sans introduire de cavité. Normalement, cette approche est valable pour un milieu isotrope, ordonné, et dilué. Cependant, les expériences ont montré qu'un bon accord avec la formule (1.36) peut être obtenu dans d'autres cas [98, 99]. Notons que certaines corrections sont nécessaires dans le cas de milieux absorbants pour l'expression du taux de relaxation d'émetteurs, comme l'ont montré des modèles d'électrodynamique quantique qui permettent de retrouver le résultat obtenu avec le modèle de Lorentz en introduisant l'expression générale (1.35) dans l'expression du champ quantifié. Dans ce cas, le schéma de quantification utilisé a été montré comme applicable à un milieu inhomogène également [100–102].

1.3.4.2 Le modèle de la cavité vide

Une autre approche a été proposée en 1990 par R. J. Glauber et M. Lewenstein [103]. On mentionnera dans cette partie uniquement quelques étapes du développement, avec les résultats fondamentaux. Dans leur traité, les auteurs développent les équations de Maxwell en électrodynamique quantique pour des milieux linéaires, diélectriques, mais pas forcément uniformes. Pour résumer, on écrit que la fonction d'onde, en supposant une transition dipolaire électrique, est la somme de deux états pondérés par les coefficients $\alpha(t)$ et $\beta(k, t)$. Dans l'état $|1, \text{vac}\rangle$, l'atome est dans l'état excité et aucun photon n'est présent. Pour l'état $|0, 1k\rangle$, l'atome est dans l'état fondamental, et un photon de mode k

est présent. L'approximation de Weisskopf-Wigner [104] permet de supposer une probabilité de transition exponentielle avec le temps lorsque l'interaction entre les photons du vide et le moment de la transition est relativement faible.

Dans l'approximation de Weisskopf-Wigner, on peut écrire la fonction d'onde $|\Phi(t)\rangle$ du système dans l'état excité comme :

$$|\Phi(t)\rangle = \alpha(t) |1, \text{vac}\rangle + \sum_k \beta(k, t) |0, 1k\rangle \quad (1.40a)$$

$$\alpha(t) = \exp(-\gamma_s t - i(\omega_0 + \delta\omega_0)t) \quad (1.40b)$$

La largeur spectrale γ_s et le décalage en fréquence $\delta\omega_0$ sont alors définis par [103] :

$$\gamma_s = \pi \sum_k \frac{\omega_k}{2\hbar} |\hat{d} \cdot \hat{f}_k(\vec{r}_0)|^2 \delta(\omega_k - \omega_0) \quad (1.41a)$$

$$\delta\omega_0 = -\pi \sum_k \frac{\omega_k}{2\hbar} \text{P} \frac{|\hat{d} \cdot \hat{f}_k(\vec{r}_0)|^2}{(\omega_k - \omega_0)} \quad (1.41b)$$

ω_k étant la fréquence d'un photon de mode k , \hat{d} le moment dipolaire de la transition, ω_0 la fréquence de la transition dans le vide, P dénote la partie principale, et \hat{f}_k les modes normaux de vecteur k , solutions de l'équation d'onde dans la géométrie considérée.

Ici, γ_s est l'analogie classique du taux d'émission spontanée. Dans le vide, les expressions de \hat{f}_k sont connues [90, 103]. Dans le diélectrique se pose alors la question de quel ensemble de modes propres choisir pour calculer (1.41). Cela revient à déterminer la force du champ agissant sur l'atome (*i.e.* le champ local). Si l'on considère un atome encapsulé dans un diélectrique continu, homogène, et isotrope, caractérisé par une constante diélectrique ε , alors une approximation simple consiste à supposer l'atome au centre d'une cavité vide, de rayon R bien inférieur à la longueur d'onde de la transition considérée (voir figure 1.6). Cette idée a été proposée pour la première fois par Bell en 1931 [105] afin de traiter le cas de molécules en milieux liquides. Dans ce cas là, considérant la géométrie du problème et la fonction de Heavyside Θ , les modes propres doivent satisfaire l'équation d'onde :

$$\varepsilon \frac{\omega_k^2}{c^2} \hat{f}_k(\vec{r}) - \hat{\nabla} \times [\hat{\nabla} \times \hat{f}_k(\vec{r})] - (\varepsilon - 1) \Theta(R - r) \frac{\omega_k^2}{c^2} \hat{f}_k(\vec{0}) = 0 \quad (1.42)$$

en supposant ici que $\Theta(R - r) \hat{f}_k(\vec{r}) \approx \Theta(R - r) \hat{f}_k(\vec{0})$, car la variation d'amplitude à l'intérieur de la cavité est supposée faible, et avec c la célérité de la lumière dans le vide. L'équation (1.42) peut être résolue, et on obtient une expression de $\hat{f}_k(\vec{0})$:

$$\hat{f}_k(\vec{0}) = \frac{\hat{e}_{k\mu}}{(\varepsilon V)^{1/2}} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \quad (1.43)$$

$\hat{e}_{k\mu}$ étant les modes k de polarisation μ , solutions de l'équation d'onde dans le vide.

A partir de là, on introduit l'expression (1.43) dans celle du taux radiatif (1.41a), ce qui permet d'obtenir finalement la formule importante de cette partie :

$$\gamma_r = \gamma_s = \frac{9\varepsilon^{5/2}}{(2\varepsilon + 1)^2} \gamma_{r,vac} \quad (1.44)$$

On remarque que l'expression (1.44) peut être mise sous la forme (1.30), donnant ainsi une expression du facteur f de champ local :

$$f = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \quad (1.45)$$

L'émission dans le diélectrique a la même distribution angulaire que dans le vide. Le taux d'émission est exalté pour $\varepsilon > 1$, et inhibé pour $\varepsilon < 1$. La différence entre les valeurs dans le vide et dans le diélectrique a deux causes principales. La première émane d'un changement dans les fluctuations des champs électriques (et magnétiques), induit par le diélectrique, et la deuxième du changement de la densité d'états accessibles aux photons à la fréquence de la transition de l'atome.

En réalité, le résultat obtenu revient à calculer classiquement le champ au centre d'une cavité vide plongée dans un diélectrique, et correspond à un cas particulier d'émetteur en milieu diélectrique, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

1.3.4.3 Le champ local d'Onsager-Böttcher

Les deux approches introduites précédemment aboutissent toutes deux à des résultats différents. La réconciliation la plus couramment utilisée a été présentée par P. de Vries et A. Lagendijk en 1998 [106], sur la base de calculs microscopiques de diffusion classique de la lumière par des impuretés dans une matrice diélectrique cubique. Cette explication pose que le modèle de la cavité virtuelle s'applique dans le cas de dipôles localisés à des emplacements interstitiels au sein de la matrice, tandis que celui de la cavité vide s'appliquerait dans le cas de dipôles substitutionnels [107].

Dans le premier cas (cavité virtuelle), l'émetteur considéré n'influence donc pas la matrice. La corrélation entre les atomes de la matrice reste inchangée par la présence de l'émetteur, et le centre de la cavité peut être considéré comme occupé par un dipôle de même polarisabilité que ceux de la matrice environnante.

Dans le second cas (cavité vide), le dipôle est considéré comme excluant une partie du milieu. On suppose que le dipôle lui-même n'influence pas le champ local, mais que sa localisation empêche par contre d'autres dipôles d'occuper sa place : on est dans le cas substitutionnel. Une manière simple de comprendre quantitativement ces cas-là est donnée par le modèle d'Onsager-Böttcher, développé dans l'ouvrage de C. J. F. Böttcher [97]. Dans ce modèle, un champ de réaction est pris en compte. Ce champ est déduit d'un constat simple : dès lors qu'une particule possède un moment dipolaire, le champ émis par celle-ci polarise l'environnement d'une manière inhomogène qui à son tour agit sur cette même molécule. C'est le champ de réaction, introduit par Onsager en 1936 [108]. La différence majeure entre le modèle de la cavité vide, celui de la cavité virtuelle, et celui d'Onsager-Böttcher en général provient donc de la polarisabilité du dipôle situé au centre de la cavité considérée, comme nous allons le voir.

On considère le dipôle au centre d'une cavité vide de rayon a immergée dans un diélectrique homogène et continu (voir figure 1.6). On montre que le champ de réaction \vec{R} peut s'exprimer, pour une molécule non-polaire, de la manière suivante [97, 108] :

$$\begin{aligned}\vec{R} &= f\vec{p} \\ f &= \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\end{aligned}\tag{1.46}$$

Par un simple calcul d'électrostatique, on peut obtenir le champ en tout point de l'espace pour une sphère vide immergée dans un diélectrique. On obtient au centre de la sphère, avec un champ incident \vec{E}_{inc} :

$$\vec{E}(\vec{0}) = \vec{E}_{\text{inc}} + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \vec{E}_{\text{inc}}\tag{1.47}$$

Le champ local agissant sur le dipôle situé au centre de la cavité est finalement donné par :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}(\vec{0}) + \vec{R}\tag{1.48a}$$

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_{\text{inc}} + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \vec{E}_{\text{inc}} + \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \vec{p}\tag{1.48b}$$

Ici, le deuxième terme représente le champ provenant des charges induites à la surface de la cavité par le champ incident, et le dernier terme le champ provenant des charges engendrées par le champ du dipôle lui-même à la surface de la cavité.

Dans le cas d'une molécule non-polaire, de polarisabilité égale à celle des dipôles du milieu homogène, le dernier terme peut s'exprimer indépendamment du rayon de la cavité. En effet, en introduisant l'expression de Clausius - Mosotti (1.39) et l'expression (1.20) dans l'équation précédente (1.48b), on trouve :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E}_{\text{inc}}\tag{1.49}$$

qui est exactement la solution obtenue par Lorentz en (1.36). Généralement, pour un émetteur de polarisabilité similaire à celle du milieu environnant, le modèle de la cavité virtuelle s'applique.

Le modèle de la cavité vide peut être retrouvé dans le cas de molécules ou atomes faiblement polarisables à l'intérieur de la cavité (d'où la dénomination de *cavité vide*). Dans ce cas, le dernier terme de l'équation (1.48b) s'annule, et on retrouve le facteur f donné par le modèle de la cavité vide (1.45).

De nombreuses expériences ont été mises en œuvre pour tenter de déterminer quel modèle choisir [107, 109]. L'accord avec la théorie présentée ci-dessus est plutôt satisfaisant.

Notons que le modèle d'Onsager-Böttcher s'applique bien dans le cas de liquides polaires par exemple. Une généralisation de l'expression du champ de réaction est alors nécessaire pour prendre en compte l'influence des dipôles permanents.

1.3.4.4 Le modèle « totalement microscopique »

Le dernier principal modèle mis en œuvre a été développé par M. E. Crenshaw et C. M. Bowden en 2000 [110] et repose sur des calculs d'électrodynamique quantique et la résolution des équations de Langevin-Bloch appliquées pour un système à deux niveaux dans une matrice diélectrique. Il prend en compte la contribution de chaque dipôle individuellement, et donne le résultat suivant :

$$\gamma_r = f\gamma_{r,vac} \quad (1.50)$$

où f est le facteur de champ local défini précédemment. Ainsi, en appliquant le modèle de Lorentz à l'équation (1.50), on obtient :

$$\gamma_r = \frac{\varepsilon + 2}{3}\gamma_{r,vac} \quad (1.51)$$

On remarque que le résultat obtenu est significativement différent des modèles présentés précédemment, et remet donc en question certains concepts fondamentaux, aussi bien la règle d'or de Fermi que les théories macroscopiques de l'émission spontanée. Les auteurs ont donc montré dans des travaux postérieurs [111, 112] que leur formalisme n'engendre pas de contradiction. La théorie microscopique d'électrodynamique quantique permet d'être en accord avec le modèle de Lorentz (cavité vide), déjà validé expérimentalement [113]. Ils expliquent par contre que la validité de l'électrodynamique quantique macroscopique ne peut être en total accord avec le modèle de champ local de Lorentz, et inversement. Lorsque des interactions dipôle-dipôle sont considérées au niveau microscopique, alors le champ de réaction de l'émetteur ne peut pas être négligé, comme c'est le cas dans les théories macroscopiques.

Le modèle totalement microscopique est le seul à prendre en compte la contribution du champ de l'émetteur, mais reste assez critiqué, compte tenu du fait qu'il donne un indice de réfraction anisotrope dans un milieu isotrope [114]. De plus, bien que les modèles de la cavité vide et de la cavité virtuelle diffèrent, ils restent en accord dans le cas de milieux très dilués (au premier ordre pour $n \approx 1$), ce qui n'est pas le cas pour le modèle totalement microscopique. Une alternative à ce modèle a été proposée [114] par P. R. Berman et P. W. Milonni, montrant qu'il est nécessaire de prendre en compte les sous-niveaux magnétiques des atomes de la matrice environnante pour être en accord avec les théories macroscopiques au premier ordre. Peu après, P. R. Berman a calculé la prédiction théorique jusqu'au second ordre, et a trouvé que seul le modèle de la cavité virtuelle serait susceptible de rester en accord avec le modèle totalement microscopique de Berman *et al.* [115]. L'application pour des matériaux de haute densité diélectrique reste difficile, car les calculs pour des interactions à des ordres plus élevés sont compliqués à mettre en œuvre.

1.3.5 Electrodynamique classique : dipôle et puissance rayonnée

L'électrodynamique classique permet, à l'aide des équations de Maxwell, de caractériser l'évolution des paramètres électromagnétiques d'un système. Dans ce paragraphe,

nous allons donner l'expression du champ engendré par un dipôle électrique en milieu homogène. Le lecteur intéressé pourra trouver des dérivations par exemple dans les ouvrages de L. Novotny [90], ou encore celui de J. D. Jackson [116].

L'idée principale réside dans le fait que la perte de puissance moyenne d'un dipôle s'interprète, en électrodynamique classique, comme le taux d'émission spontanée. En présence d'entités réfractives, le dipôle est alors dirigé par son propre champ réfléchi et retardé à sa position, par rapport au champ dans un espace homogène.

La théorie classique dipôle-interface a été initialement développée par Chance *et al.* [117, 118], et appliquée avec succès pour décrire la modification du temps de vie d'une couche émettrice de terre-rare Europium³⁺ par l'approche d'un miroir diélectrique, observée par K. H. Drexhage [119], bien que l'effet ait été prédit d'abord par E. M. Purcell¹. W. Lukosz a également été l'un des pionniers de l'établissement des bases théoriques [120].

La dérivation du champ engendré par la présence d'un dipôle est effectuée en annexe A sous la forme d'une somme d'ondes planes. Le résultat est présenté, puis une dérivation de la puissance dissipée en milieu homogène est effectuée. Suite à cela, une généralisation est faite pour un dipôle en milieu multicouches.

1.3.5.1 Champ engendré par un dipôle électrique

Le principe consiste à résoudre les équations de Maxwell en présence d'un dipôle électrique, supposé ponctuel, à la position $\vec{r}_0 = (0, 0, 0)$, dans le système de coordonnées sphériques. Des étapes plus détaillées sont données en annexe A. On suppose le dipôle \vec{p} oscillant à la pulsation ω , soit $\vec{p}(t) = \vec{p}e^{-i\omega t}$. Suite à cela, on écrit les équations de Maxwell dans l'espace de Fourier. On obtient alors l'amplitude d'une onde plane de vecteur d'onde \vec{k} en présence de la distribution de charges, et on exprime le champ comme une superposition d'ondes planes.

Pour la distribution spatiale du champ électrique $E(\vec{r})$ en \vec{r} , on obtient finalement l'expression :

$$\vec{E}(\vec{r}) = k_0^2 k \left[\left(-1 - \frac{3i}{kr} + \frac{3}{(kr)^2} \right) \hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{p}) + \left(1 + \frac{i}{kr} - \frac{1}{(kr)^2} \right) \vec{p} \right] \frac{e^{ikr}}{kr} \quad (1.52)$$

avec $k_0 = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde dans le vide, $k = 2n\pi/\lambda$ celui dans le diélectrique d'indice n , et \hat{r} le vecteur radial unitaire.

A ce stade, on remarque que le champ peut être décomposé en trois contributions : une composante de champ proche, qui varie en $1/r^3$, une composante de champ intermédiaire, variant en $1/r^2$, et une composante de champ lointain, qui varie elle en $1/r$. Aux échelles de distances très inférieures à la longueur d'onde, la composante de champ proche est dominante, puis l'information sur le champ proche se perd lorsque la distance augmente, seules les composantes de champ lointain contribuant à la propagation de l'énergie.

1. Le nom d'effet Purcell est d'ailleurs généralement attribué à une modification induite du taux d'émission spontanée d'un émetteur en modifiant son environnement proche.

1.3.5.2 Puissance dissipée et émission spontanée

Le taux moyen d'énergie dissipée dans l'environnement par radiation électromagnétique est intimement relié au taux d'émission de photons, assimilé à l'émission spontanée.

L'énergie transportée en un point de l'espace est donnée par le vecteur de Poynting $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$. On peut montrer que seule la composante de champ lointain contribue au transport d'énergie par l'onde, et en calculant le vecteur de Poynting en tout point de l'espace, pour un dipôle oscillant libre, on obtient, dans un milieu d'indice n :

$$\vec{S} = \frac{cnk_0^4}{8\pi r^2} \hat{r} [p^2 - (\hat{r} \cdot \vec{p})^2] \quad (1.53)$$

avec \hat{r} le vecteur unitaire radial. La puissance totale dissipée par le dipôle est alors la somme de la puissance rayonnée dans chaque direction de l'espace. On intègre donc le flux du vecteur de Poynting sur une sphère Σ entourant le dipôle. Un calcul simple permet d'obtenir comme expression de la puissance P_r rayonnée dans un milieu d'indice n par un dipôle :

$$P_r = \int_{\Sigma} \vec{S} \cdot d\Sigma = \frac{1}{3} cnk_0^4 p^2 \quad (1.54)$$

En normalisant cette expression par l'énergie d'un photon $\hbar\omega$, et pour $f = 1$, on retrouve l'expression du taux d'émission obtenue en (1.30) par les modèles de champ local, montrant l'équivalence des traitements classiques et quantiques. On remarque cependant que l'expression (1.54) ne prend pas en compte les effets de champ local en milieu homogène introduits par les champs de cavité. Elle est donc supposée valable uniquement pour les milieux dilués, où les entités microscopiques sont supposées être suffisamment éloignées pour ne pas interagir entre elles.

Dans un milieu hétérogène, on ne considère plus seulement le champ émis par le dipôle, mais également le champ diffusé par l'environnement. Dans ce cas, le calcul de la puissance rayonnée est différent. Une manière de quantifier la variation du taux d'émission spontanée due à l'environnement se fait à partir du théorème de Poynting, qui exprime la puissance rayonnée totale comme étant égale au taux de dissipation d'énergie dW/dt . On écrit également le champ total comme la somme du champ du dipôle dans le vide \vec{E}_0 et du champ diffusé par l'environnement \vec{E}_s :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \vec{E}_s(\vec{r}) \quad (1.55)$$

Sachant que dans un milieu linéaire et pour un dipôle oscillant on a [90] :

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1}{2} \int_V \text{Re}\{\vec{j}^* \cdot \vec{E}\} dV \quad (1.56)$$

et en introduisant la densité de courant \vec{j} pour un dipôle (voir annexe A) obtenue en (A.5) dans (1.56), on obtient finalement l'expression importante :

$$\frac{dW}{dt} = P_r = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\vec{p}^* \cdot \vec{E}(\vec{r}_0)\} \quad (1.57)$$

On note qu'à partir de cette équation, la seule connaissance de la valeur totale du champ à la position du dipôle permet d'évaluer le taux de dissipation d'énergie. Si l'on normalise maintenant l'expression (1.57) avec la puissance obtenue en (1.54) pour un émetteur dans le vide, et en écrivant le champ total sous la forme (1.55), on obtient :

$$\frac{P_r}{P_{r,\text{vac}}} = \frac{\gamma_r}{\gamma_{r,\text{vac}}} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0\epsilon}{|\vec{p}|^2 k^3} \text{Im}\{\vec{p}^* \cdot \vec{E}_s(\vec{r}_0)\} \quad (1.58)$$

L'influence de l'environnement est donc entièrement comprise dans le deuxième terme, faisant intervenir le champ du dipôle diffusé par l'environnement.

En réalité, l'expression (1.58) peut être utilisée dans le cadre du modèle d'Onsager pour calculer le champ de réaction défini précédemment, et il est alors possible de retrouver les mêmes résultats que ceux obtenus à l'aide des cavités. En calculant le champ diffusé pour un émetteur situé au centre d'une cavité sphérique vide, Cao *et al.* ont montré que l'on retrouve le résultat donné par le modèle de la cavité vide, que ce soit par l'approche quantique ou classique de l'électrodynamique [121]. Plus tard, des calculs étendus aux diélectriques absorbants et à des systèmes à multicouches sphériques ont également été effectués [122, 123]. Ceux-ci sont cependant souvent compliqués à mettre en œuvre et ne donnent des solutions analytiques que dans de rares cas où la symétrie est élevée. Nous allons dans ce qui suit décrire deux géométries particulières, de type multicouches, représentées en figure 1.7.

1.3.5.3 Application au cas d'un dipôle près d'une interface

Une géométrie simple pour modifier le champ diffusé par l'environnement est une unique interface réfléchissante. La modélisation théorique peut être effectuée de plusieurs manières. Le principe consiste à calculer la distribution du champ dans l'espace en

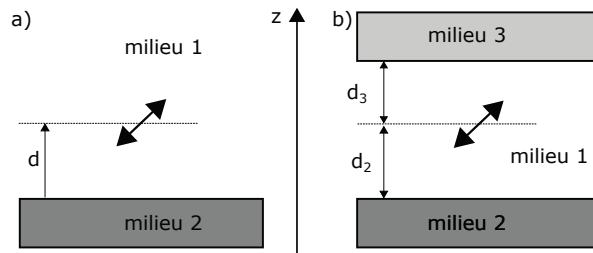


FIGURE 1.7 – Représentation schématique des deux géométries étudiées. a) Cas d'un dipôle dans un milieu d'indice n_1 , à une distance d d'une interface. b) Cas d'un dipôle dans un milieu d'indice n_1 , situé entre deux interfaces : à la distance d_2 du milieu inférieur d'indice n_2 et à la distance d_3 du milieu supérieur d'indice n_3 .

présence du dipôle près d'une interface diélectrique. D'après l'équation (1.58), la valeur du champ à la position du dipôle nous donne directement la modification du taux de relaxation attendue.

Nous allons dans cette partie rapidement présenter les étapes pour retrouver l'expression du champ dans l'espace pour un système composé d'un dipôle ponctuel près d'une interface diélectrique, à partir des travaux de Ford et Werber [124].

On considère un dipôle dans le milieu 1 d'indice $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$, situé à une distance d sur l'axe \hat{z} d'une interface dans le plan $z = 0$, d'indice $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$. Le principe consiste alors à exprimer le champ diffracté par la surface à la position du dipôle émetteur (*i.e.* en \vec{r}_0).

On passe cette fois en coordonnées cylindriques (r, θ, z) , en écrivant le vecteur \vec{k} sous la forme $\vec{k} = \vec{k}_\rho + k_z \hat{z}$, \vec{k}_ρ représentant sa composante dans le plan $\hat{x}\hat{y}$, et k_z sa composante selon l'axe z (vertical). L'intégration selon k_z peut être faite à l'aide du théorème des résidus. L'expression du champ en un point \vec{r} s'écrit alors [125] :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{i}{\varepsilon 2\pi} \int \frac{d^2 \vec{k}_\rho}{k_{1z}} e^{(i\vec{k}_\rho \cdot \vec{r})} e^{(ik_{1z}|z-d|)} (k_1^2 \vec{p} - \vec{k}_1^\pm (\vec{k}_1^\pm \cdot \vec{p})) \quad (1.59)$$

avec $k_{1z} = \sqrt{k_1^2 - k_\rho^2}$, $\vec{k}_1 = (\vec{k}_\rho, \pm k_{1z})$, et $k_1 = \sqrt{\varepsilon_1} k_0$. Le signe \pm est utilisé selon que le point cible est situé au-dessus ou en dessous du dipôle. Cette expression appelée identité de Weil est très utile pour étudier la propagation d'un champ lorsque seulement ses composantes en un point de l'espace sont connues. Nous avons jusque là encore une représentation sous la forme d'un spectre d'ondes planes. Lorsqu'une interface est présente, chaque onde plane est réfractée et réfléchiée par la surface.

De l'expression (1.59), on décompose chaque onde plane sur une base de vecteurs TE et TM (pour Transverse Electrique ou Transverse Magnétique, respectivement), en distinguant les cas d'un dipôle orienté selon \hat{x} , \hat{y} , ou \hat{z} . On écrit ensuite le champ réfléchi en attribuant à chaque onde plane le coefficient de réflexion correspondant à une onde TE ou TM, afin d'obtenir l'expression du champ réfléchi total dans l'espace de l'émetteur. Après quelques intégrales mathématiques, on aboutit finalement aux expressions :

$$\begin{aligned} \frac{P_r(d)}{P_{r,vac}} = 1 + \frac{p_x^2 + p_y^2}{p^2} \frac{3}{4} \int_0^\infty \text{Re} \left(\frac{s}{s_z} [r^s - s_z^2 r^p] e^{2ik_1 ds_z} \right) ds \\ + \frac{p_z^2}{p^2} \frac{3}{2} \int_0^\infty \text{Re} \left(\frac{s^3}{s_z} r^p e^{2ik_1 ds_z} \right) ds \quad (1.60) \end{aligned}$$

avec

$$s = \frac{k_\rho}{k_1} \quad \text{et} \quad \sqrt{1 - s^2} = \frac{k_{1z}}{k_1} = s_z \quad (1.61)$$

tandis que les coefficients de réflexion r^s (pour une onde TE orientée perpendiculairement au plan d'incidence) et r^p (pour une onde TM orientée parallèlement au plan d'incidence) sont donnés par [120] :

$$r^s = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}} \quad \text{et} \quad r^p = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \quad (1.62)$$

La réflexion se fait du milieu 1 sur le milieu 2, et p_x, p_y, p_z représentent les composantes du dipôle linéaire selon les axes x, y , et z , respectivement.

L'expression (1.60) peut être réécrite en fonction des contributions des composantes parallèle et perpendiculaire à l'interface du dipôle :

$$\frac{P_r}{P_{r,\text{vac}}} = 1 + \frac{3 p_x^2 + p_y^2}{4 p^2} \alpha_{\parallel} + \frac{3 p_z^2}{2 p^2} \alpha_{\perp} \quad (1.63a)$$

$$\alpha_{\perp} = \int_0^{\infty} \text{Re} \left(\frac{s^3}{s_z} r^p e^{2ik_1 ds_z} \right) ds \quad (1.63b)$$

$$\alpha_{\parallel} = \int_0^{\infty} \text{Re} \left(\frac{s}{s_z} [r^s - s_z^2 r^p] e^{2ik_1 ds_z} \right) ds \quad (1.63c)$$

Enfin, dans le cas d'un dipôle orienté aléatoirement au-dessus de l'interface, on a $p_x^2 = p_y^2 = p_z^2 = (1/3)p^2$. Ce qui donne :

$$\frac{P_r}{P_{r,\text{vac}}} = 1 + \frac{1}{2} \alpha_{\parallel} + \frac{1}{2} \alpha_{\perp} \quad (1.64)$$

Ces expressions traduisent la modification de la puissance radiative dissipée par un émetteur. Pour relier ceci au taux de relaxation total d'un émetteur, il faut introduire le rendement quantique η de luminescence comme paramètre. On écrit ensuite la modification totale du taux comme :

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\text{vac}}} = 1 - \eta + \alpha \eta \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{3 p_x^2 + p_y^2}{4 p^2} \alpha_{\parallel} + \frac{3 p_z^2}{2 p^2} \alpha_{\perp} \quad (1.65)$$

Dans ses travaux, W. Lukosz a également donné une expression approchée de la modification du temps de vie radiatif dans le cas où l'émetteur est situé dans un milieu d'indice inférieur à celui auquel il fait face [120, 126], valable pour des distances allant jusqu'à $\sim 0.2\lambda$ où λ est la longueur d'onde de l'émetteur. Dans ce cas, il est possible d'écrire le taux de relaxation radiatif normalisé comme :

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_{r,\text{vac}}} \approx 1 + (l^0 - 1) e^{(l^1 4\pi d)/(\lambda(l^0 - 1))} \quad (1.66)$$

où l^0 et l^1 sont les coefficients du développement aux deux premiers ordres de l'expression (1.60), donnés exactement par l'électrodynamique classique [120, 126]. Cette équation est intéressante, puisque le deuxième terme fait apparaître une distance caractéristique de décroissance exponentielle d_{car} , représentatif de l'interaction de l'émetteur avec le diélectrique dans sa zone de champ proche :

$$d_{\text{car}} = -\frac{\lambda(l^0 - 1)}{4\pi l^1} \quad (1.67)$$

1.3.5.4 Généralisation à un système multicouches

La procédure utilisée pour le calcul du champ réfléchi par la présence de l'interface peut être généralisée à un système multicouches. Le lecteur intéressé trouvera un traitement détaillé de la procédure dans l'article de Sullivan *et al.* [127], dont les expressions présentées ci-dessous sont tirées. La géométrie du problème est présentée en figure 1.7. Un dipôle est situé dans le milieu 1 d'indice n_1 , entre le milieu inférieur 2 d'indice n_2 , et le milieu supérieur 3 d'indice n_3 . Les distances entre le dipôle et les interfaces des milieux 2 et 3 sont notées d_2 et d_3 , respectivement.

On calcule séparément les cas des ondes TE et TM, pour des dipôles électriques orientés verticalement et horizontalement par rapport à la surface, en prenant en compte les réflexions multiples aux interfaces. La modification du taux de relaxation total s'écrit comme [127] :

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\text{vac}}} = A = 1 + \eta \text{Re}\{\beta\} \quad (1.68)$$

Le facteur β est donné, pour un dipôle parallèle (β_{HED}) et un dipôle perpendiculaire (β_{VED}) aux interfaces par :

$$\beta_{\text{VED}} = \frac{3}{2} \int_0^{+\infty} ds \frac{s^3}{s_z} \left\{ \frac{[1 + r_{12}^{\text{P}} \exp(2ik_{1z}d_2)][1 + r_{13}^{\text{P}} \exp(2ik_{1z}d_3)]}{1 - r_{12}^{\text{P}} r_{13}^{\text{P}} \exp[2ik_{1z}(d_2 + d_3)]} - 1 \right\} \quad (1.69)$$

et

$$\begin{aligned} \beta_{\text{HED}} = \frac{3}{4} \int_0^{+\infty} ds \frac{s}{s_z} \left[(1 - s^2) \left\{ \frac{[1 - r_{12}^{\text{P}} \exp(2ik_{1z}d_2)][1 - r_{13}^{\text{P}} \exp(2ik_{1z}d_3)]}{1 - r_{12}^{\text{P}} r_{13}^{\text{P}} \exp[2ik_{1z}(d_2 + d_3)]} - 1 \right\} \right. \\ \left. + \left\{ \frac{[1 + r_{12}^{\text{S}} \exp(2ik_{1z}d_2)][1 + r_{13}^{\text{S}} \exp(2ik_{1z}d_3)]}{1 - r_{12}^{\text{S}} r_{13}^{\text{S}} \exp[2ik_{1z}(d_2 + d_3)]} - 1 \right\} \right] \quad (1.70) \end{aligned}$$

avec r_{12} et r_{13} les coefficients de réflexion d'une onde dans le milieu 1 sur le milieu 2, et d'une onde dans le milieu 1 sur le milieu 3, respectivement. Pour un dipôle d'orientation quelconque, faisant un angle θ avec l'interface, la modification du taux de relaxation $A(\theta)$ s'écrit :

$$A(\theta) = 1 - \eta + \alpha \eta \quad \text{avec} \quad \alpha = (\cos \theta)^2 (1 + \text{Re}\{\beta_{\text{HED}}\}) + (\sin \theta)^2 (1 + \text{Re}\{\beta_{\text{VED}}\}) \quad (1.71)$$

Un calcul simple permet de montrer que lorsqu'une des deux interfaces est absente, on retrouve l'équation (1.60). Les expressions obtenues en (1.69) et (1.70) se généralisent également lorsque les milieux 2 et 3 sont constitués de différentes phases. Il est alors nécessaire de changer les expressions des coefficients de réflexion en (1.62) pour une interface en coefficients de réflexion généralisés au cas de plusieurs interfaces.

1.3.5.5 Cas des boîtes quantiques : dipôle dégénéré

Les boîtes quantiques colloïdales sont connues pour posséder un dipôle d'émission dégénéré [128–131], qui peut être considéré comme la somme incohérente de deux dipôles linéaires orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Dans ce cas, on repère alors l'orientation de la boîte par rapport à l'axe perpendiculaire au plan contenant les deux dipôles, nommé axe sombre.

Un nanocristal d'orientation parallèle aux surfaces (nanocristal « couché ») peut être considéré comme la somme incohérente d'un dipôle linéaire perpendiculaire et d'un dipôle linéaire parallèle. Un nanocristal d'orientation perpendiculaire (nanocristal « debout ») est considéré comme la somme de deux dipôles linéaires parallèles. Finalement, la modification $\Gamma_{\perp,\parallel} = \gamma/\gamma_{\text{vac}}$ du taux de relaxation d'un nanocristal perpendiculaire ou parallèle à une interface est donnée par :

$$\Gamma_{\perp} = \frac{1}{2}(A_{\perp} + A_{\parallel}) \quad \text{et} \quad \Gamma_{\parallel} = A_{\parallel} \quad (1.72)$$

$$\text{où } A_{\perp} = 1 + \eta \text{Re}\{\beta_{\text{VED}}\} \quad \text{et} \quad A_{\parallel} = 1 + \eta \text{Re}\{\beta_{\text{HED}}\} \quad (1.73)$$

les coefficients $\beta_{\text{HED,VED}}$ étant donnés par les équations (1.70) et (1.69).

La théorie de l'électrodynamique classique semble donc fournir des calculs exacts pour des dipôles ponctuels dont l'orientation est a priori connue, dans des milieux de géométrie simple où à haute symétrie. En revanche, son applicabilité reste limitée dans des milieux de géométrie complexe, ou lorsque le modèle de dipôle ponctuel n'est plus valable. La théorie développée ne prend pas directement en compte les effets de champ local, mais ceux-ci peuvent néanmoins être considérés en introduisant des cavités autour des émetteurs.

1.4 Conclusion

Les boîtes quantiques sont des nanocristaux semi-conducteurs dans lesquels des effets de confinement quantique sont présents. Ces effets de confinement discrétisent les niveaux d'énergie accessibles aux électrons, et le diagramme en forme de bande dans le matériau massif est ainsi perdu.

Cette discrétisation engendre des nouvelles propriétés optiques. Par simple photoexcitation, il est possible de créer un exciton qui pourra se recombiner en émettant un photon. La longueur d'onde de la transition est définie selon la taille, la forme, et la structure de la boîte, une taille plus faible entraînant une émission décalée vers le bleu. En revanche, si le confinement apporte de nouvelles propriétés optiques, il exalte aussi les effets d'interaction coulombienne, souvent négligeables dans les matériaux massifs. Cela engendre non seulement un éclatement de la structure fine en plusieurs niveaux, dont certaines transitions sont optiquement interdites, mais également une contribution importante des effets Auger au sein des nanocristaux.

Les effets de surface jouent aussi un rôle prépondérant sur la luminescence des boîtes, engendrant parfois l'inhibition de la fluorescence sous certaines contraintes expérimentales. En particulier, le clignotement est un problème récurrent dans l'utilisation des

boîtes quantiques. L'utilisation de boîtes de types cœur/coquille est actuellement très répandue, permettant une bonne stabilité photochimique et une réduction du clignotement.

Leur petite taille et leur émission très sélective en longueur d'onde permettent aux boîtes quantiques d'être sensibles à l'environnement et d'être considérées en première approximation comme des systèmes à deux niveaux, dont le temps de vie de fluorescence (pour une boîte colloïdale) est typiquement de quelques dizaines de nanosecondes.

L'environnement diélectrique proche d'un émetteur a une influence significative sur la durée de vie de son état excité, caractérisée par l'émission spontanée. Celle-ci correspond à l'interaction de l'émetteur avec les fluctuations du vide électromagnétique, et sa dépendance environnementale peut être quantifiée par certains modèles de champ local. Le modèle de la cavité virtuelle (VC, ou modèle de Lorentz), le modèle de la cavité vide (EC), et le modèle totalement microscopique (FM) sont parmi les principaux modèles, et donnent des résultats différents pour quantifier l'évolution du taux d'émission spontanée γ_r d'un émetteur plongé dans un milieu d'indice $n = \sqrt{\varepsilon}$:

$$\gamma_{r,VC} = n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \gamma_{r,vac} \quad (1.74a)$$

$$\gamma_{r,EC} = n \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \right)^2 \gamma_{r,vac} \quad (1.74b)$$

$$\gamma_{r,FM} = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \gamma_{r,vac} \quad (1.74c)$$

où $\gamma_{r,vac}$ est le taux d'émission spontanée pour un émetteur dans le vide. Le modèle d'Onsager permet de réconcilier les deux premiers modèles en montrant qu'ils correspondent en fait à deux cas particuliers d'émetteurs. En revanche, le dernier modèle est plus complexe et difficile à implémenter pour des milieux denses. L'électrodynamique classique permet également de retrouver les résultats fournis par les modèles de champ local en s'appuyant sur le modèle d'Onsager. Dans ce cas, la puissance moyenne rayonnée par un dipôle est assimilée au taux d'émission spontanée (à un facteur $\hbar\omega$ près), et peut être calculée analytiquement dans certains cas à haute symétrie, comme des systèmes multicouches.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et méthodes

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents aspects expérimentaux de cette thèse. Dans un premier temps, nous présentons les boîtes quantiques colloïdales utilisées ainsi que les procédures de dépôt. Dans une seconde partie, le dispositif utilisé pour la mesure de temps de vie de boîtes quantiques en solution est présenté. La troisième partie, la plus conséquente, est centrée sur le principe de la microscopie confocale, utile pour l'étude de boîtes quantiques uniques. Notamment, un microscope confocal complet a été construit au sein du laboratoire pendant cette thèse, et est donc décrit en détail, avec les motivations et volontés qui ont sous-tendu ce projet.

Afin d'étudier l'influence de l'environnement local sur la dynamique de relaxation de boîtes quantiques uniques, ce microscope a été couplé à un Microscope à Force Atomique (AFM), dont le principe est présenté dans un quatrième temps.

Enfin, dans une dernière partie, nous effectuons une comparaison des différentes méthodes utilisées pour l'ajustement de courbes de déclin de fluorescence à partir de simulations, et présentons les procédures devant être suivies pour l'obtention des paramètres d'ajustement et de leurs incertitudes associées.

2.2 Boîtes quantiques utilisées et préparation des dépôts

D'une manière générale dans cette thèse, les boîtes quantiques seront parfois surnommées « QD » pour simplifier la lecture (de *Quantum Dot* en anglais). Les substrats, sur lesquels les boîtes sont déposées, sont lavés en étant immergés dans une solution à 2% d'Hellmanex (Sigma-Aldrich), mis dans un bain à ultrasons, puis rincés abondamment à l'eau distillée. Un séchage à l'azote est ensuite effectué avant dépôt des QDs.

2.2.1 Boîtes de CdSe/ZnS

Au cours de cette thèse, des boîtes quantiques colloïdales de CdSe/ZnS commerciales (Invitrogen Carboxyl Quantum Dots, Q21341MP, Q21321MP) émettant à 525 nm et 655 nm pour les QD525 et QD655 respectivement (voir figure 2.1), solubles dans l'eau, ont été utilisées. Ces boîtes sont de type I, et leurs spectres d'émissions en solution sont représentés en figure 2.1.

Pour la visualisation de boîtes quantiques uniques en microscopie, une goutte (10-20 μL) de solution aqueuse de QD525 ou QD655 à une concentration de $c = 10^{-8}$ mol/L est déposée sur un substrat. La goutte est ensuite étalée par enduction centrifuge (spin-coating) pendant 120 s à une vitesse de 2000 rotations par minute (RPM), et une accélération de 200 RPM/s.

Cette procédure permet d'obtenir des échantillons avec une densité surfacique de boîtes quantiques suffisamment faible pour permettre l'observation de boîtes quantiques individuelles en microscopie confocale (≈ 10 boîtes pour $100 \mu\text{m}^2$). Une image en luminescence de la surface d'un échantillon de QD655 par microscopie confocale est présentée en figure 2.1, obtenue avec le dispositif présenté plus tard en partie 2.5. Deux critères

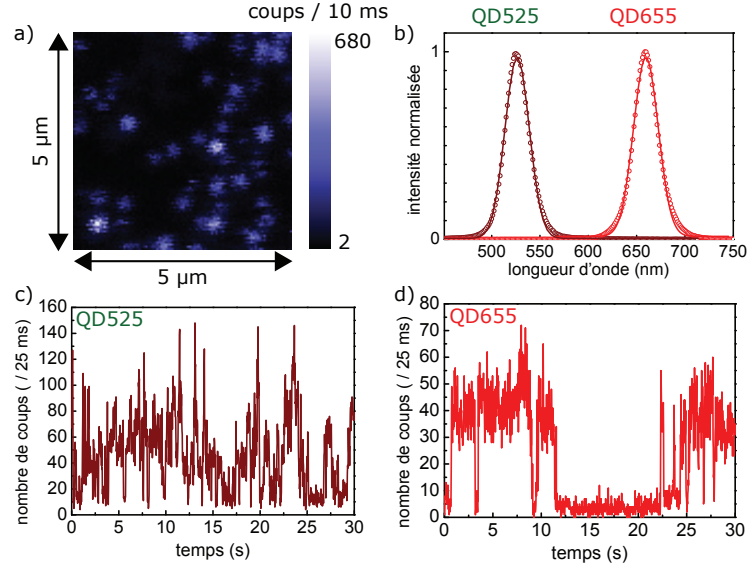


FIGURE 2.1 – a) Exemple d’une cartographie de luminescence sur des QD655, de taille $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, sur 100×100 pixels, avec un temps d’intégration de 10 ms par pixel, et une intensité d’excitation de l’ordre de $30 \text{ W}/\text{cm}^2$. b) Spectres d’émission pour les QD525 et les QD655 obtenus à partir de mesures d’ensemble en solution. Les courbes pleines correspondent à des ajustements effectués avec une distribution gaussienne, donnant les largeurs à mi-hauteur totales 29.6 nm et 30.23 nm pour les QD525 et les QD655, respectivement. c) et d) Exemples de traces en intensité de spots de luminescence observés pour les QD525 et les QD655.

sont retenus pour la sélection de boîtes uniques : i) la présence d’un phénomène de clignotement caractéristique à deux niveaux dans la trace en intensité, ainsi que ii) un bon ajustement de la courbe de déclin par une fonction monoexponentielle ou biexponentielle. La figure 2.1 présente des traces en intensité typiques pour les QD525 et les QD655 utilisés au cours de l’expérience. Bien que les boîtes quantiques émettant à 655 nm présentent clairement un phénomène de clignotement à deux niveaux distincts, ce dernier est plus difficile à observer pour les boîtes quantiques émettant à 525 nm, ou une faible proportion de spots lumineux possèdent une nette distinction entre deux états, cela étant probablement dû à une agrégation avant dépôt des boîtes en solution.

2.2.2 Boîtes de CdSe/CdS

Ces boîtes quantiques sont de type cœur/coquille de quasi-type II, émettant à 597 nm. Elles ont été synthétisées au sein de l’Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI), par l’équipe de B. Dubertret. La méthode de synthèse est décrite en référence [76, 132], et permet d’obtenir des boîtes de diamètre total $\approx 12 \text{ nm}$.

Les boîtes de CdSe/CdS sont dispersées dans un solvant constitué à 90 % d’hexane,

et à 10% d'octane. Cela permet une bonne dispersion et une observation aisée de boîtes quantiques uniques par enduction centrifuge sur substrat de verre. Les conditions de dépôt sont typiquement une rotation de 120 secondes à 6000 RPM, pour une accélération de 3000 RPM/s et une goutte de volume allant de 50 à 200 μL . L'absorption, l'émission, et une trace typique en intensité sont représentées en figure 2.2. Nous avons observé que ces boîtes quantiques présentent une bonne photostabilité, notamment sous excitation continue, permettant d'obtenir sur un émetteur unique un taux de comptage caractéristique stable d'une centaine de kHz.

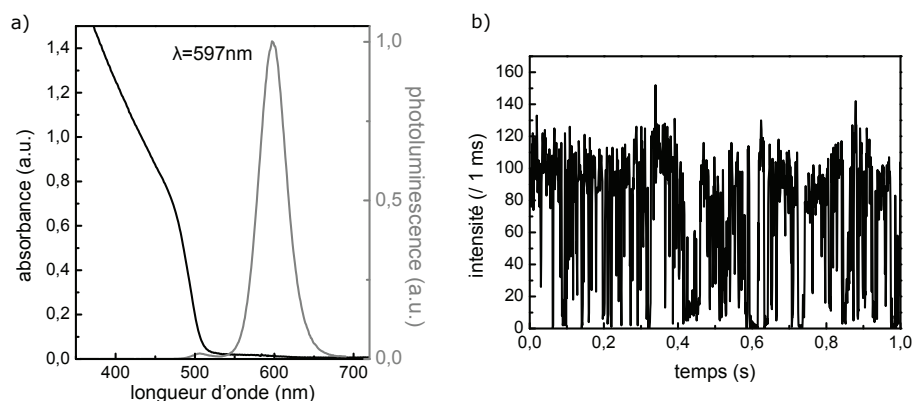


FIGURE 2.2 – Boîtes quantiques de CdSe/CdS. a) Spectres d'absorption (en noir) et spectre d'émission (en gris), centré à 597 nm. b) Exemple de partie trace en intensité obtenue durant 1 seconde sur une boîte quantique unique émettant à 597 nm, pour un temps d'intégration de 1 ms. La trace totale a duré ≈ 45 minutes avant la perte du signal d'émission de la boîte quantique.

2.3 Mesure d'ensemble de boîtes quantiques

Les mesures de déclins de boîtes quantiques en solution présentées au chapitre 3 sont effectuées avec un montage expérimental standard d'acquisition de temps de vie construit au cours de cette thèse, présenté en figure 2.3. Une diode picoseconde pulsée (Hamamatsu, M10306-31) émettant à 444.6 nm avec un taux de répétition de 1 MHz joue le rôle de source excitatrice. La focale de la lentille d'excitation est de 150 mm, et la fluorescence des boîtes quantiques est collectée perpendiculairement à l'excitation avec une lentille de focale 50 mm, et de diamètre $D \approx 5$ cm. Suite à cela, le faisceau de luminescence est filtré spectralement puis focalisé sur la cathode d'un tube photomultiplicateur (Picoquant, PMA-C-165-N-M). Les impulsions reçues par le photomultiplicateur sont analysées par une carte d'acquisition (Picoquant, PicoHarp 300) permettant le comptage de photons corrélé en temps (TCSPC). Finalement, un logiciel fourni par le constructeur de la carte d'acquisition permet la construction de l'histogramme du temps de déclin de la solution de boîtes quantiques, avec une résolution interne de 32 ps, et une largeur à mi-hauteur de la fonction de réponse de l'ordre de 0.5 ns.

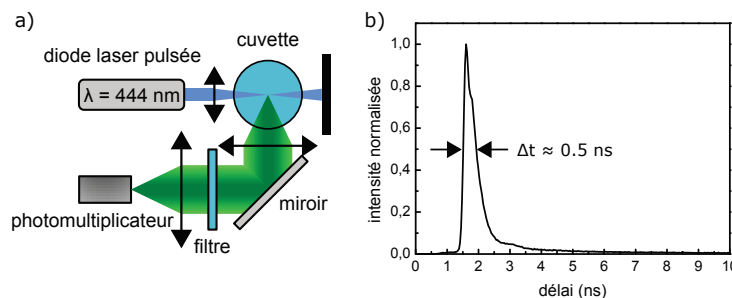


FIGURE 2.3 – a) Dispositif expérimental pour la mesure du déclin de boîtes quantiques en solution. b) Fonction de réponse du système de détection.

2.4 La microscopie confocale

Les bases théoriques de la microscopie confocale ont été introduites par M. Minsky en 1953 [133] (à l'époque de la construction du premier microscope électronique), quand il était en postdoctorat à l'université d'Harvard et qu'il souhaitait imager des réseaux neuronaux dans les tissus cérébraux. G. J. Brakenhoff construisit en 1979 le premier prototype [134, 135], mais le premier instrument commercial est apparu bien plus tard, en 1987. Durant les années 1990, les avancées en optique et en électronique ont permis la création de montages plus puissants et plus stables (amélioration des détecteurs de photons, filtres optiques, lasers, fibres optiques). Les progrès en informatique ont également joué un rôle majeur, offrant des possibilités de pilotage et d'automatisation d'expérience, d'imagerie numérique, d'acquisition des images, et d'augmentation considérable de la capacité de stockage de données. Actuellement, la microscopie confocale est d'usage courant dans de nombreux types d'expériences. Cette partie se veut une présentation globale des principes mis en œuvre dans la microscopie confocale.

2.4.1 Principe de la microscopie confocale

La microscopie confocale offre de nombreux avantages par rapport aux techniques conventionnelles d'illumination en champ large : le contrôle de la profondeur de champ, la forte réduction du signal hors du plan focal objet, et la possibilité de faire des coupes optiques d'échantillons.

Dans un microscope classique conventionnel (en transmission, réflexion, ou de fluorescence), on cherche généralement à imager un plan objet en entier, ce qui implique des contraintes élevées sur le choix des optiques pour limiter au maximum les aberrations. De plus, l'imagerie d'une coupe d'échantillon est rendue très difficile à cause de la contribution massive de l'environnement supérieur et inférieur, qui engendre un flou global de l'image. Une solution à ce type de problème consiste non plus à tenter d'imager le plan en entier, mais à discrétiser point par point l'image de l'objet, éventuellement dans les trois dimensions de l'espace. Ce point *sonde* est invariant, et la résolution reste la même

dans le temps, donc en tout point de l'échantillon qui est balayée. C'est le principe de la microscopie confocale.

Une telle technique nécessite d'une part une excitation la plus sélective possible afin de minimiser une réponse de l'environnement, et d'autre part un signal de détection exactement corrélé à la zone excitée. Ces sélections spatiales en détection et excitation doivent être effectives dans les trois directions de l'espace, pour obtenir la meilleure discrétisation de l'image possible et pour réaliser des images de très faibles profondeurs de champ. Il convient donc de filtrer les faisceaux d'excitation et de détection. Pour ce faire, on utilise des sténopés, ou *pinholes* en anglais, qui sera la dénomination utilisée dans la suite de cette thèse.

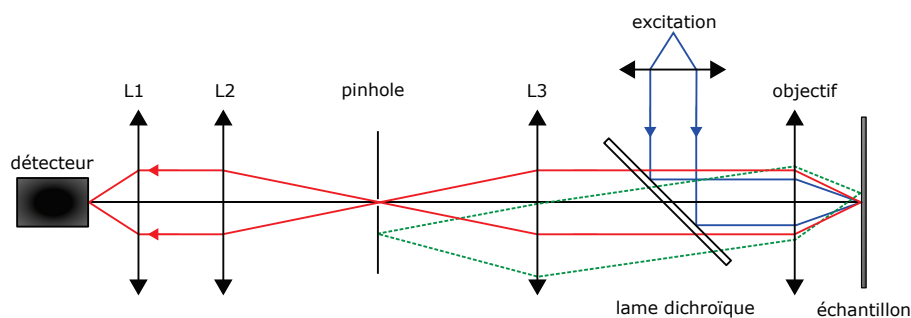


FIGURE 2.4 – Principe du filtrage spatial en microscopie confocale, pour un objectif corrigé à l'infini. La focalisation de l'excitation (traits pleins bleus) permet de sélectionner spatialement l'émetteur fluorescent. Le point focal de l'excitation étant exactement selon l'axe optique de détection et à la position de l'objet, le signal de fluorescence sera transmis à travers le pinhole (traits pleins rouges). Dans le cas où un autre émetteur décalé par rapport à l'axe optique serait excité, le diamètre fini du pinhole permet de bloquer sa contribution au signal transmis sur le détecteur (signal vert en pointillés). Une lame dichroïque permet de séparer les deux faisceaux d'excitation et de détection.

Un pinhole est un trou microscopique dans un objet opaque, de diamètre allant de quelques micromètres à une centaine de micromètres, et permet de sélectionner la fluorescence provenant du point focal de l'objectif de détection, mais aussi d'éliminer une grande partie du bruit optique ambiant. Un microscope confocal possède trois points conjugués (d'où le nom de confocal), dont l'alignement représente un point crucial pour l'obtention d'images avec la meilleure résolution possible :

- le point source correspondant à l'excitation,
- l'objet à illuminer (généralement un émetteur fluorescent),
- le pinhole de détection.

Si un faisceau laser est utilisé pour l'excitation et que son profil spatial est celui souhaité (source cohérente), il n'est pas nécessaire de le filtrer spatialement. Le principe d'un microscope confocal typique utilisé est présenté en figure 2.4.

2.4.2 Résolution en microscopie

La résolution d'un système est sa capacité à distinguer deux images de deux objets ponctuels que l'on sait séparés dans l'espace. L'image d'une source de lumière ponctuelle est nommée *tache d'Airy*. Cette tache présente un profil spatial tridimensionnel nommé *fonction d'étalement du point* (PSF pour *Point Spread Function*), et dépend à la fois de la longueur d'onde λ du point source, mais également de l'ouverture numérique ON du système de détection. On rappelle que l'ouverture numérique d'un système est définie par son cône d'acceptance de lumière. Pour une optique dans un milieu d'indice n , et avec θ le demi-angle au sommet du cône de lumière pouvant entrer (ou sortir) de l'objectif, on a :

$$\text{ON} = n \sin \theta \quad (2.1)$$

Comme nous allons le voir par la suite, l'ouverture numérique des composants d'un microscope confocal est un paramètre essentiel. Selon la directivité de l'émission de la source, la tache d'Airy peut avoir différentes formes. Nous allons dans ce qui suit appliquer un cas particulier pour obtenir quelques notions quantitatives de la résolution d'un système optique.

En microscopie classique.

On se place d'abord dans le cas de la microscopie classique, sans pinhole. Considérons une source électromagnétique constituée d'un dipôle ponctuel situé exactement au point focal d'un objectif d'ouverture numérique ON et de distance focale f , corrigé à l'infini¹. La luminescence est collectée par l'objectif, collimatée, puis focalisée sur le détecteur situé dans le plan image d'une lentille de focale f' . Le milieu objet a pour indice n et le milieu image a pour indice n' .

Pour un tel système, le calcul du champ sur le détecteur peut être effectué [90,136] en calculant la propagation du champ de l'émetteur à travers un système optique en partant de l'expression dérivée en (1.52) du champ d'un dipôle en milieu homogène. Sans filtrage spatial aucun, on montre que le centre de la tache d'Airy sur le détecteur pour un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe optique z du système (selon x) a pour demi-largeurs à mi-hauteur Δx selon x :

$$\Delta x \approx 0.61 \frac{M\lambda}{\text{ON}} \quad (2.2)$$

où M est le grandissement du système { objectif + lentille } défini par² :

$$M = \frac{nf'}{n'f} \quad (2.3)$$

1. Pour un objectif corrigé à l'infini, les rayons issus d'une source de lumière ponctuelle sur l'axe optique et située au foyer objet sortent parallèles à l'axe optique. Dans ce cas, l'objectif agit comme une lentille, dont la focale f est donnée par l'équation (2.3), où f' est la distance focale de la lentille de tube, fixée par le fournisseur (généralement entre 160 et 200 mm), et M le grandissement indiqué sur l'objectif.

2. On note que les distances focales définies ici correspondent aux distances focales de référence dans l'air, même pour des objectifs à immersion.

Ces expressions sont écrites dans l'approximation paraxiale, et pour des objectifs de faible ouverture numérique. En réalité, avec des objectifs de haute ouverture numérique, l'expression (2.2) représente une très bonne approximation. La limite de résolution d'Abbe nous dit que deux objets sont résolus lorsque le maximum de la PSF de l'un est situé au niveau du premier minimum nul de l'autre. Dans le cas de deux sources ponctuelles comme définies ci-dessus, la résolution R selon x dans le plan perpendiculaire à l'axe optique est alors donnée par :

$$R = \frac{1.22\lambda}{2\text{ON}} \quad (2.4)$$

R correspond à la distance minimale requise entre deux objets pour que ceux-ci puissent être distingués avec le microscope optique, couramment appelé la *limite de diffraction*. On remarque deux choses. D'une part, un système de détection possédant une plus grande ouverture numérique permet d'augmenter nettement la résolution. En pratique, les plus grandes ouvertures numériques peuvent être obtenues à l'aide d'objectifs de microscope, et atteignent 1.4 dans le cas d'objectifs à immersion dans l'huile. D'autre part, la résolution augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Il est donc plus facile de résoudre des objets dans le bleu que dans l'infrarouge.

La valeur non nulle de R provient directement de la nature ondulatoire de la lumière : les composantes de champ proche sont perdues, et les composantes de champ lointain sont les seules à contribuer au transport de l'énergie. Une partie de l'information est donc perdue, introduisant un brouillage de l'image.

On rappelle que cette expression est écrite pour un dipôle dont l'axe est situé dans le plan objet. Pour un dipôle orienté selon l'axe optique, la PSF transversale est différente, constituée de deux pics distincts [90] (voir figure 2.5). Il est donc plus délicat de définir un critère pour déterminer la résolution du système optique. Dans la littérature, on admet généralement que la résolution d'un système en microscopie est de l'ordre de $\lambda/2$.

La figure 2.5 montre finalement la forme de la PSF observée sur un détecteur dans le cas d'un dipôle orienté perpendiculairement et parallèlement à l'axe optique. Les calculs numériques exacts sont effectués sous Scilab, pour un microscope de grandissement $M = 70$, avec un objectif d'ouverture numérique 1.25 à immersion dans l'huile, pour une image dans le vide et un objet dans un milieu d'indice égal à celui de l'huile ($n = 1.51$), à $\lambda = 600$ nm. Dans ce cas, on a typiquement un diamètre de la tache d'Airy à $\lambda = 600$ nm sur le détecteur de l'ordre de $20 \mu\text{m}$, en très bon accord avec le résultat donné par (2.4) dans l'approximation paraxiale. Le profil axial de la tache d'Airy pour un dipôle parallèle à l'interface est également représenté. Le premier zéro de la PSF axiale dans l'espace image est situé à environ $\Delta z = 3.7$ mm.

En microscopie confocale.

Intéressons nous maintenant à l'amélioration amenée par la microscopie confocale. En microscopie de fluorescence, un objet est visible s'il est excité (optiquement ou d'une autre manière). Le profil spatial d'excitation a donc une influence importante sur l'émission observée de l'émetteur, mais aussi sur la contribution de la fluorescence potentielle de l'environnement. La microscopie confocale propose une solution pour contourner ce problème. Le lecteur intéressé pourra trouver des informations plus détaillées dans d'autres ouvrages scientifiques [137], nous nous contenterons ici de donner les résultats et consi-

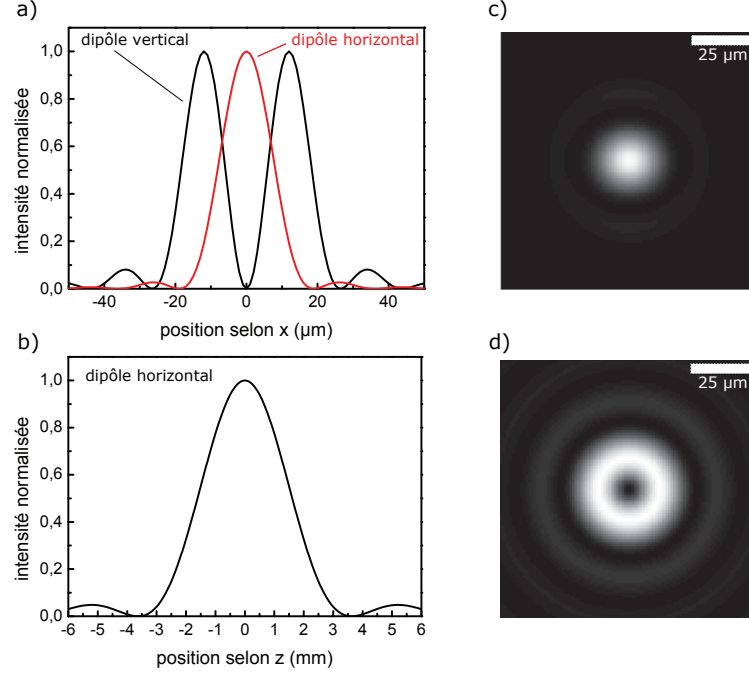


FIGURE 2.5 – Formes de la tache d’Airy engendrée sur un détecteur par un dipôle imagé par un microscope. a) Profil d’intensité selon x pour un dipôle perpendiculaire (en noir) et pour un dipôle parallèle (en rouge). b) Profil d’intensité selon z pour un dipôle orienté parallèlement à l’interface. Les images bidimensionnelles observées au point focal image dans le plan xy sont représentées c) pour un dipôle parallèle et d) pour un dipôle perpendiculaire. Le grandissement du microscope utilisé ici est $M = 70$.

dérations importants ainsi que leurs applications pratiques. En résumé, la formation de l’image dépend de trois éléments :

- **La forme du champ d’excitation dans l’espace objet** (et donc de la PSF de l’excitation). Généralement, et ce sera le cas dans cette thèse, les faisceaux d’excitation ont un profil spatial transverse de forme gaussienne. La théorie de la diffraction de la lumière permet de calculer exactement la taille d’un faisceau laser focalisé, de forme gaussienne [90, 138, 139]. Dans l’approximation paraxiale, le diamètre minimal w_0 d’un tel faisceau focalisé avec une lentille f de diamètre D s’exprime comme $w_0 = \frac{2f\lambda}{\pi D}$, similaire à l’expression (2.4).
- **L’interaction entre le champ exciteur et l’émetteur**. Dans l’approximation dipolaire électrique, l’absorption est caractérisée par : $\vec{p}_{\text{abs}} = \bar{\alpha} \vec{E}_{\text{exc}}$, où p_{abs} représente le dipôle d’absorption de l’émetteur, $\bar{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité, et \vec{E}_{exc} le champ exciteur, dont l’amplitude varie dans l’espace.
- **Le champ dans l’espace image** (et donc la PSF de la détection), dont l’intensité dépend de l’interaction avec l’excitation, définie plus haut.

On montre finalement, après quelques calculs que la PSF totale en microscopie confocale est grossièrement le produit de la PSF de détection par la PSF d'excitation :

$$\text{PSF}_{\text{tot}} \approx \text{PSF}_{\text{exc}} \times \text{PSF}_{\text{det}} \quad (2.5)$$

Cette expression est valable dans le cas d'un faisceau exciteur gaussien. Il est à noter que l'amélioration de la résolution dans le plan transverse n'est pas vraiment significative, de l'ordre de $\sim \sqrt{2}$ pour un pinhole plus petit que la tache d'Airy. En revanche, la résolution axiale est nettement augmentée, d'où la possibilité d'obtenir des images de très faibles profondeur de champ. En présence d'un pinhole, la distance minimale requise dans l'espace objet Δz pour distinguer deux objets est :

$$\Delta z = 2n \frac{\lambda}{\text{ON}^2} \quad (2.6)$$

de l'ordre de quelques centaines de nanomètres selon les conditions expérimentales. En reprenant les mêmes données que celles utilisées plus haut, pour le calcul des PSF, cela correspond à une distance : $\Delta z \approx 1.1 \mu\text{m}$ dans l'espace objet³.

Ces expressions nous montrent l'importance d'utiliser des faisceaux coïncidant au maximum avec l'ouverture numérique des optiques pour l'obtention d'une résolution optimale.

2.5 Microscope confocal achromatique

Les expériences décrites au chapitre 3 sont effectuées sur un montage de microscopie confocale développé au sein de l'équipe entre 2006 et 2010 par Cédric Mancini [140] alors qu'il était en thèse de doctorat, puis adapté à l'étude boîtes quantiques au cours de cette thèse. Le montage est détaillé en références [140, 141], et représenté sur la figure 2.6.

Un oscillateur femtoseconde Ti :sapphire (Tsunami, Newport/Spectra Physics 3960-M3BB), permet d'obtenir une impulsion dans le proche infrarouge ($\lambda_{IR} = 892 \text{ nm}$) ayant une largeur temporelle de l'ordre de 45 fs, pour un taux de répétition de 80 MHz, et une largeur spectrale d'environ 15 nm. Le faisceau de sortie de laser est ensuite envoyé dans un *pulse picker* (permettant de choisir le taux de répétition du faisceau) combiné à un doubleur de fréquence (cristal de bêta-borate de baryum). L'impulsion en sortie a une largeur de l'ordre de 200 fs, centrée à $\lambda = 446 \text{ nm}$, à un taux de répétition modulable par l'expérimentateur en fonction de la dynamique de relaxation des émetteurs (4 MHz pour les QD525, et 2 MHz pour les QD655).

Une partie du signal d'excitation est envoyée sur une photodiode de référence pour l'acquisition des histogrammes de déclins (jouant le rôle du signal « start »). Le reste du faisceau à 446 nm est ensuite réfléchi sur une lame dichroïque à 488 nm, puis envoyé à travers un objectif de microscope (Nikon, CFI LU PlanFluor EPI P 100 \times , ON 0.89), pour être focalisé sur la surface du substrat recouverte par les émetteurs. Un ensemble de filtres neutres permet de moduler l'intensité du faisceau exciteur en amont de la lame dichroïque.

3. Le grandissement longitudinal est donné par $M_L = (n'/n)M^2$. On a donc $\Delta z' = M_L \Delta z \approx 3.6 \text{ mm}$, en bon accord avec la valeur de 3.7 mm trouvée précédemment.

Le balayage de la surface par le faisceau d'excitation est effectué à l'aide d'une platine piezoélectrique (Mad City Labs, Nanodrive) pouvant bouger dans les trois directions de l'espace (100 μm d'amplitude). La luminescence est ensuite collectée à travers le même objectif, transmise à travers la lame dichroïque, et séparée du signal d'excitation résiduel et de la lumière ambiante par des filtres spectraux appropriés (Thorlabs, FES0550, FEL0500, FB650-40).

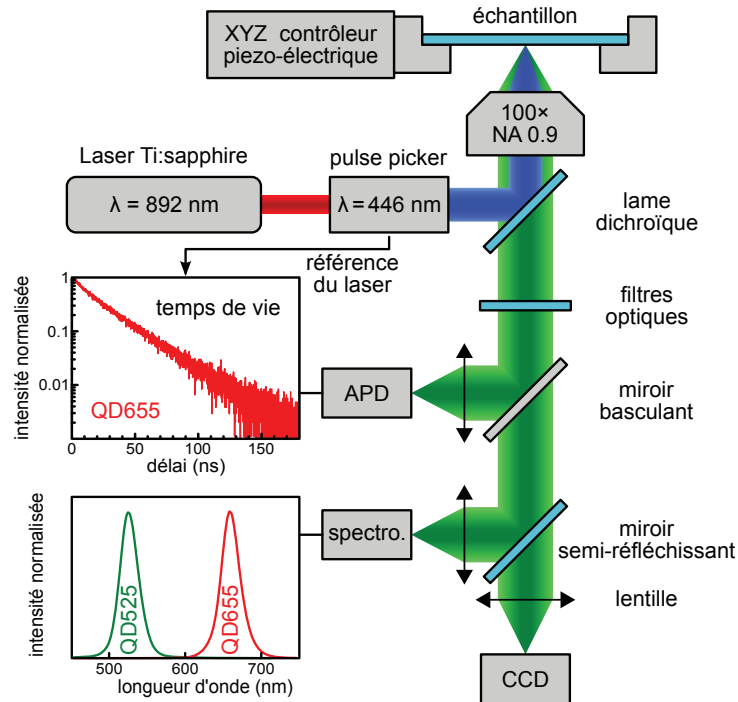


FIGURE 2.6 – Représentation du dispositif expérimental utilisé pour les expériences présentées au chapitre 3. Les détails sont donnés dans le texte.

Une lentille de focale 50 mm focalise ensuite le faisceau de luminescence sur la zone active d'une photodiode à avalanche (SPAD, Perkin Elmer, SPCM-AQRH-14).

Toutes les lentilles utilisées dans le montage sont des doublets achromatiques. La carte d'acquisition (Picoquant, TimeHarp 200) permet l'enregistrement du temps d'arrivée des photons par rapport à la photodiode de référence, avec une résolution interne < 36 ps, et une réponse d'instrument de largeur à mi-hauteur inférieure à 0.6 ns. Un miroir basculant permet également de diriger la luminescence sur le SPAD ou sur un spectrographe (Andor, Shamrock SR5800) équipé d'une caméra EMCCD (Electron-Multiplying Charge-Coupled Device, Andor, DU970P-UVB, USB) permettant la vérification des spectres d'émission. Finalement, une caméra CCD (Allied Vision, Pike F421B) permet de contrôler l'alignement et la focalisation du laser, mais aussi d'évaluer rapidement la qualité des

échantillons.

2.6 Mise en place d'un nouveau microscope confocal ultra-compact

Le montage présenté en 2.5 permet l'étude de boîtes quantiques uniques, mais a cependant été initialement développé pour l'étude de nanoparticules luminescentes avec une excitation dans l'ultraviolet, et à destination plutôt spectroscopique. La versatilité du dispositif était limitée en terme d'ergonomie et de capacité de stockage de nouveau matériel, le dispositif étant déjà fonctionnel pour de nombreuses expériences. Afin d'approfondir l'étude des boîtes quantiques au sein de l'équipe sur le long terme, il a été ressenti comme nécessaire de développer un nouveau dispositif de microscopie confocale autour duquel des développements instrumentaux pourraient prendre forme. Pendant cette thèse, j'ai eu pour mission le développement et la mise en place du dispositif, qui sont donc décrits précisément dans cette partie. Des photos du microscope construit au cours de cette thèse sont présentées en figure 2.7.

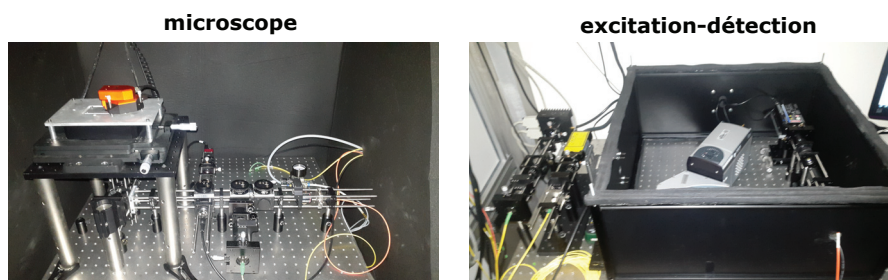


FIGURE 2.7 – Photos du microscope confocal développé au sein de cette thèse.

2.6.1 Objectifs de développement

Le montage expérimental développé durant cette thèse est principalement consacré à l'étude de l'influence de l'environnement local sur les propriétés optiques d'un nano-émetteur unique. Le but est notamment de pouvoir coupler un microscope à force atomique au microscope confocal sur un dispositif complètement autonome. Les caractéristiques principales demandées sont les suivantes :

- Une très bonne stabilité mécanique
- Une très bonne isolation optique et acoustique.
- Un système *plug and play* de l'excitation et de la détection, pouvant s'adapter selon l'émetteur ou selon le type d'excitation souhaitée (continue ou pulsée).
- Une efficacité de détection optique optimale.
- Une possibilité de passage d'un mode confocal à une illumination en champ large.
- Une ergonomie optimale pour l'expérimentateur.

L'étude de la luminescence de boîtes quantiques uniques requiert les exigences suivantes :

- Possibilité d'imagerie en luminescence de la surface d'un échantillon.
- Capacité d'identifier et sélectionner un émetteur unique.
- Acquisition simultanée de l'histogramme de déclin, de la trace en intensité, et du spectre de luminescence en longueur d'onde.
- Possibilité de sélectionner uniquement certains événements pour la construction de l'histogramme de déclin au sein de la trace en intensité.
- Possibilité de visualiser la surface de l'échantillon en temps réel lors d'une illumination en champ large.
- Maximisation du rapport signal/bruit de luminescence.
- Capacité d'agir sur l'environnement de l'échantillon ; donc une bonne accessibilité.

Toutes ces exigences sont à la base du choix du matériel expérimental et du développement des programmes informatiques, qui sont décrits dans ce qui suit.

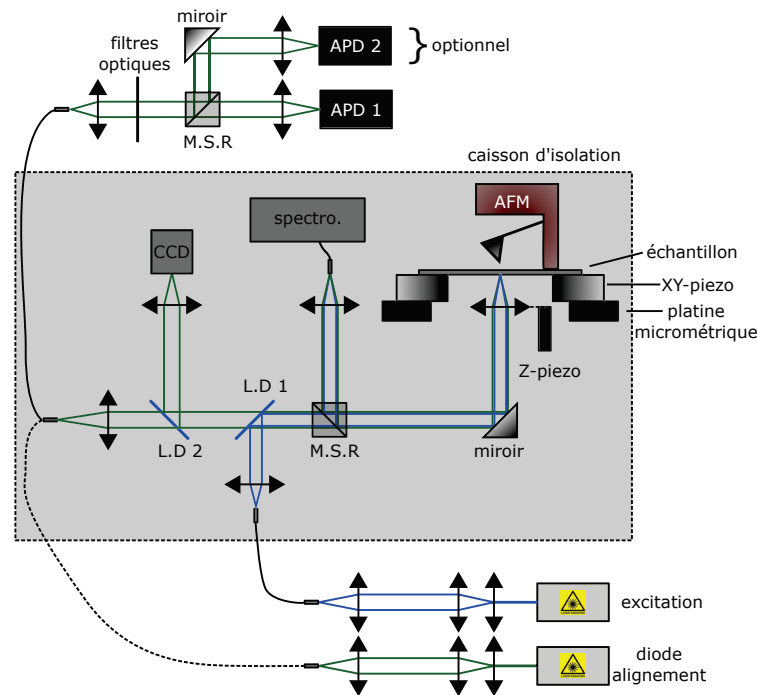


FIGURE 2.8 – Schéma du montage de microscopie confocale monté au cours de cette thèse, faisant apparaître les différents éléments décrits en section 2.6. La caméra peut prendre la place du spectromètre pour l'imagerie directe d'un échantillon, ou le miroir semi-réfléchissant peut être enlevé si l'on souhaite maximiser le signal sur l'APD. Les détails sont donnés dans le texte. Les notations L.D et M.S.R sont adoptées pour Lame Dichroïque et Miroir Semi-Réfléchissant, respectivement.

2.6.2 Développements instrumentaux

Nous donnons dans cette partie une description du matériel utilisé et les raisons ayant motivé son choix. Le montage dans sa globalité est décrit en figure 2.8.

2.6.2.1 Sources laser

Les sources laser doivent être choisies soigneusement en fonction de l'application désirée et de l'absorption des émetteurs. L'acquisition d'histogrammes de déclin nécessite un régime d'excitation pulsé avec une largeur d'impulsion bien inférieure au temps de vie des émetteurs. En revanche, pour l'acquisition de spectres en luminescence ou pour une imagerie en champ large, on privilégiera le régime continu, qui permet d'atteindre des puissances moyennes d'excitation plus élevées, et donc une plus grande intensité de luminescence qu'en régime impulsionnel en évitant l'observation d'effets non-linéaires. Plusieurs sources lasers sont donc montées sur le dispositif :

- Un laser continu Argon (Spectra Physics - Series 2000), émettant à trois longueurs d'ondes distinctes (476, 496, et 514 nm), couplé dans une fibre monomode de diamètre $\sim 4 \mu\text{m}$ (Thorlabs, P3-460B-FC5).
- Une diode pulsée à 444.6 nm (Hamamatsu - C10196), avec une largeur temporelle de 80.24 ps par impulsion, et un taux de répétition modulable en fonction des émetteurs sondés (maximum à 100 MHz). Un coupleur monomode à 488 nm est utilisé, de diamètre 3.5 μm (Thorlabs, FC488-90B-APC-1). Le faisceau est injecté dans une des deux branches d'entrée : $\approx 90 \%$ de l'intensité en sortie est envoyée dans le microscope, tandis que les 10 % restants sont directement envoyés dans un puissance-mètre permettant de vérifier la puissance envoyée sur l'échantillon.
- Une diode pulsée à 379 nm, avec une largeur temporelle de 51 ps, couplée dans la même fibre que la diode précédente.
- Enfin, une diode verte émettant à 532 nm (Thorlabs, DJ532-40, contrôleur LDC205C) est utilisée dans la procédure d'alignement du chemin de détection, avec un coupleur monomode de 3.5 μm (Thorlabs, FC532-50B-AFC-1).

L'utilisation de fibres optiques est choisie pour une meilleure versatilité. Le couplage de l'excitation est fait dans une fibre monomode à chaque fois, permettant l'obtention de faisceaux ayant un profil se rapprochant le plus d'une gaussienne (voir figure 2.9). Nous avons vérifié que l'utilisation d'une fibre optique n'entraîne pas un élargissement spectral ou temporel impactant la résolution de l'appareil.

2.6.2.2 Choix des optiques et fibres optiques

Les optiques jouent un rôle important sur la qualité de l'excitation et sur l'efficacité de la détection. Le choix doit être rigoureux afin de maximiser la transmission du signal, tout en limitant les aberrations qui pourraient nuire à une correcte interprétation des images de fluorescence.

Collimation de l'excitation.

Les optiques utilisées pour collimater les faisceaux en sortie de fibre permettent d'obtenir des faisceaux très proches du mode gaussien fondamental. La figure 2.9 présente le profil spatial des faisceaux obtenus en sortie de fibre monomode pour un faisceau laser à 476

nm après collimation par 2 objectifs différents. Nous avons porté notre choix sur celui permettant d'obtenir le faisceau le plus large, pour une meilleure occupation de l'ON (Nikon Plan-N, $\times 4$, ON = 0.1). Le diamètre du faisceau d'excitation en sortie est alors de l'ordre de quelques mm, et réfléchi sur une lame dichroïque (Thorlabs, DMLP505T). La lame dichroïque (LD1), orientée à 45 degrés, permet de réfléchir majoritairement les longueurs d'ondes inférieures à 505 nm et de transmettre les autres.

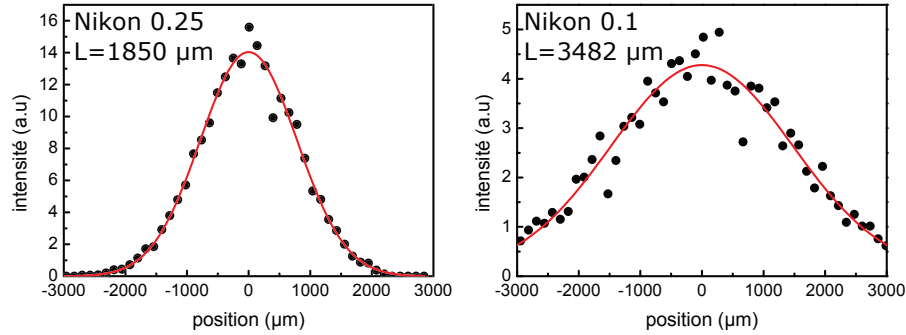


FIGURE 2.9 – Comparaison de la qualité du faisceau obtenu en sortie de fibre après transmission par deux objectifs de microscope différents. Le profil gaussien en sortie de fibre est bien présent. L représente la largeur à mi-hauteur obtenue par un ajustement gaussien.

Objectif de focalisation sur l'échantillon.

L'objectif utilisé pour focaliser le faisceau d'excitation est un objectif Zeiss, de grossissement $\times 100$, corrigé à l'infini⁴, et à immersion dans l'huile, permettant d'obtenir une ouverture numérique ON = 1.25 (Zeiss, Objective A-Plan $\times 100/1.25$ Oil). Cet objectif est suffisant pour des applications de type confocal, et permet d'obtenir des points focaux de relativement bonne qualité, mais on observe vite des aberrations lorsque l'on s'éloigne de l'axe optique en illumination en champ large (de courbure de champ, de coma, et d'asphéricité).

Collection du signal de détection.

Pour la détection, la focalisation est effectuée soit dans une fibre monomode (Thorlabs, P3-460B-FC-5) de diamètre ~ 4 μm , soit dans une fibre multimode (Thorlabs, M42L02) de diamètre 50 μm . Le rapport signal/bruit est légèrement inférieur dans le cas d'une fibre multimode.

La collection est faite dans tous les cas avec le même objectif Nikon $\times 4$ que pour l'excitation, d'ouverture numérique ON = 0.1 permettant un bon accord avec l'ouverture numérique de la fibre monomode⁵.

4. Les objectifs Zeiss corrigent généralement à l'infini pour une lentille de tube spécifique à Zeiss et à l'objectif utilisé.

5. On distingue en effet deux cas : i) l'ouverture numérique de l'optique de focalisation est trop faible par rapport à celle de la fibre. Dans ce cas, le risque est que le diamètre du faisceau soit trop élevé par rapport à la taille du cœur, engendrant des pertes significatives. Dans le cas d'une fibre multimode de diamètre élevé, ceci est peu probable. ii) Dans la configuration inverse, alors le taux de couplage serait plus faible car les rayons formant un angle supérieur à l'angle critique d'acceptance de la fibre ne seraient pas guidés.

Une seconde lame dichroïque (LD2) identique à celle utilisée pour réfléchir le faisceau d'excitation est introduite sur le chemin de la détection afin de compenser la différence de chemin optique induite par le trajet dans la première lame LD1. La lame LD2 sert également à observer la réflexion du spot laser pour l'alignement.

Deux doublets achromatiques de distance focale $f = 40$ mm (AC254-040-A-ML) sont mis en place pour la focalisation sur la photodiode à avalanche. Enfin, on dispose plusieurs filtres en longueurs d'ondes avant la focalisation sur l'APD. Pour les boîtes quantiques émettant à 525 nm et 597 nm, des filtres passe-bandes centrés à 520 nm et à 593 nm sont choisis (Semrock, FF02-520/28-25, FF01-593/46-25, respectivement). Ces deux filtres garantissent des transmissions supérieures à 90 % dans la bande passante, et une densité optique supérieure à 6 dans le reste du spectre visible.

2.6.2.3 Isolation optique, acoustique, et thermique

Les vibrations acoustiques peuvent très vite devenir un problème majeur dans les expériences optiques, ou pour des mesures AFM. En effet, les déplacements requis et induits par les platines piezoélectriques se font généralement à l'échelle de la dizaine de nanomètres, tandis que les vibrations environnantes sont de l'ordre du micromètre au millimètre. Une isolation acoustique est indispensable pour éliminer toutes les hautes fréquences de vibrations induites par l'extérieur sur la table optique. Le microscope est donc installé sur une table optique sur coussins d'air située à l'intérieur d'un caisson d'isolation, possédant des parois renforcées avec de la mousse isolante pour les fréquences sonores. Ce même caisson est lui-même disposé sur des coussins d'air.

Le caisson permet également une isolation optique du microscope, et d'éviter des variations thermiques brutales pouvant engendrer des dilatations de pièces⁶. Le microscope est volontairement construit selon un design *compact*, avec une taille de l'ordre de $0.75 \text{ m} \times 0.75 \text{ m}$, et selon un système « cage », permettant une bonne stabilité.

2.6.2.4 Détecteurs

Une photodiode à avalanche pour photon unique (SPAD, Perkin Elmer, SPCM-AQRH-14) est installée pour la détection du signal de luminescence. Son efficacité quantique de détection est supérieure à 50% sur la gamme du visible, avec un pic à 75 % vers 650 nm. Le bruit dans le noir (*dark count*) est estimé à environ 50 Hz par le constructeur. Expérimentalement, nous avons trouvé un dark count de l'ordre de 50 à 70 Hz. La zone active du détecteur est de $170 \text{ } \mu\text{m}$, donc largement assez grande pour capter la majeure partie d'un faisceau de luminescence focalisé avec le doublet achromatique utilisé (tache de luminescence de diamètre $\lesssim 10 \text{ } \mu\text{m}$).

Une seconde APD (Laser Components, single photon counting module COUNT) peut également être installée, pour permettre si besoin l'acquisition de la fonction de corrélation à deux photons aux temps courts, nécessaire pour l'identification d'émetteur unique.

Une caméra de type CCD (Allied Vision Tech, Guppy Pro F-503 B/C, Firewire Camera) est montée sur le dispositif pour la visualisation des échantillons et l'alignement des

6. Les pièces utilisées pour le montage sont généralement métalliques (en aluminium), et présentent un fort coefficient de dilatation thermique, de l'ordre de 10^{-5} K^{-1} . Les piezoélectriques sont également très sensibles à la température, la variation étant généralement estimée à $\sim 100 \text{ nm}$ par Kelvin.

faisceaux. La taille des pixels est de $2.2\ \mu\text{m}$, et la surface active est de (2592×1944) pixels). Sa petite taille permet son intégration sur le montage compact. L'efficacité quantique de la CCD en monochrome est de l'ordre de 40 à 50 % (selon les données constructeur) sur la gamme de longueurs d'onde sondées (400 – 650 nm). La petite taille des pixels permet d'utiliser un grandissement transversal total du microscope (lentille de focalisation $f = 75\ \text{mm}$) assez faible ($M \approx 31$), tout en imageant sur suffisamment de pixels, ce qui est avantageux d'un point de vue ergonomique. Pour l'alignement, on dispose cette caméra perpendiculairement au chemin optique de détection, au niveau de la dichroïque compensatrice LD2 (voir figure 2.8), la réflexion résiduelle étant suffisante. Pour des images en champ large, un miroir semi-réfléchissant (Thorlabs, BS016) permet d'envoyer directement $\sim 50\ \%$ de la luminescence sur la caméra.

Enfin, l'acquisition des spectres en luminescence est effectuée au moyen d'un spectromètre de courte distance focale (Andor Technology, Shamrock 163, focale de 163 mm), avec un réseau de 300 traits par mm, une injection par fibre optique multimode (ON = 0.22), et un objectif de microscope Nikon (Nikon Plan-N, $\times 10$, ON = 0.25) au niveau du miroir semi-réfléchissant décrit ci-dessus en l'absence de caméra.

2.6.2.5 Platines de translation

Le porte échantillon est monté sur une platine piezoélectrique (PI, P-517-2CD) à commande numérique, contrôlée par ordinateur (PI, E725 XYZ-piezostage), et permettant des déplacements en X et Y dans le plan focal sur une gamme de $100\ \mu\text{m}$. Le piezoélectrique selon Z (PI, P-721.CDQ) sert de support à l'objectif de microscope Zeiss, et est découplé des deux autres directions. Ce découplage autorise le réajustement du point focal sans bouger l'échantillon⁷. Les deux platines piezoélectriques sont elles-mêmes montées sur deux platines de translation manuelle distinctes (PI, M545.2MN), autorisant des déplacements de l'ordre du centimètre avec une précision d'une dizaine de micromètres.

2.6.3 Développements logistiques - traces et cartographies

Cette thèse s'est articulée autour de l'étude de la dynamique de relaxation des boîtes quantiques, comme introduit au paragraphe précédent 2.6.1. Nous allons dans ce qui suit présenter les notions essentielles à la bonne compréhension des processus d'acquisition des données.

On souhaite enregistrer les événements à l'état brut et être capable de faire un traitement *a posteriori*, réversible, contrairement au cas d'une cartographie de luminescence classique ou à l'enregistrement direct d'un histogramme de déclin, par exemple. L'idée est d'enregistrer tous les événements dans un seul fichier et de traiter ensuite les données à l'aide d'une horloge interne à la carte d'acquisition, des marqueurs externes pouvant également être utilisés pour synchroniser les événements à d'autres appareils de mesure. Ce type de mode de mesure s'appelle le TTTR, ou T3R (pour *Time-Tagged Time-Resolved*). La carte d'acquisition utilisée au cours de cette thèse est une Time Harp 200 (Picoquant) et possède une résolution interne inférieure à 36 ps, permettant un comptage de photons

7. Ce découplage est utile pour un réajustement lorsqu'une action extérieure a lieu sur l'échantillon, par exemple si un balayage AFM a lieu au-dessus de l'échantillon.

uniques et corrélé en temps. La Time Harp 200 peut aussi jouer le rôle d'un Convertisseur Temps-Amplitude (CTA) classique pour l'enregistrement d'histogramme de déclin.

L'acquisition des données et marqueurs externes se fait via une carte d'acquisition ADwin Gold II, jouant le rôle d'interface numérique-analogique. Cette carte possède des entrées analogiques et digitales et permet la lecture ou l'envoi de signaux par pilotage informatique. La platine ADwin permet une acquisition très précise de processus en temps réel sur des échelles sub-microsecondes avec une résolution interne de 3.3 ns.

Finalement, l'ensemble de l'expérience et de l'affichage des données est effectué à l'aide d'un programme Labview développé au sein du laboratoire, dont les capacités sont détaillées ci-dessous :

- **Cartographie en intensité**

Une simple cartographie en intensité d'un échantillon peut être faite en comptant le nombre d'évènements (*i.e.* arrivée de photons) au cours d'un balayage à deux (horizontal) ou trois dimensions (horizontal et vertical), et en enregistrant le temps auquel chaque événement a lieu à l'aide de signaux « clock » de référence envoyés par le contrôleur piezoélectrique. L'ensemble des signaux est enregistré par l'ADwin. Ainsi, en recombinaison la trace temporelle décomposée en pixels avec l'historique des événements, il est possible d'associer à chaque pixel un nombre de photons reçus par le détecteur.

- **Cartographie en temps de déclin**

Le dispositif mis en place consiste à déplacer continûment le piezoélectrique, ligne par ligne. Pendant ce temps, chaque photon reçu par l'APD et les impulsions de référence du laser sont envoyés à la Time Harp. Les signaux « clock » du piezoélectrique sont également retransmis par la platine ADwin à la Time Harp, et vont servir à décomposer temporellement le déplacement du piezoélectrique en pixels. Finalement, la carte d'acquisition reçoit et enregistre en les codant de manière différente les trois types d'évènements. A la fin de chaque ligne balayée par le piezoélectrique, l'histogramme du taux de comptage est reconstruit pour chaque pixel défini comme intervalle de temps de balayage entre deux signaux « clock » sans effacer les événements individuels. Cela permet de garder en mémoire informatique tous les événements reçus par la Time Harp, un traitement des données rapide, et une bonne linéarité du mouvement du piezoélectrique par rapport à un mode de fonctionnement *en escalier*, pixel par pixel.

- **Trace en intensité et valeur seuil**

Comme énoncé au chapitre précédent (voir partie 1.2.5), les boîtes quantiques présentent un phénomène de clignotement qui peut nuire à la qualité des courbes de déclin. Pour une mesure statique sur boîte unique, il peut donc être nécessaire de sélectionner uniquement les photons provenant en majorité des périodes ON (ou OFF) afin de quantifier le temps de vie uniquement pour un état brillant (ou sombre). On enregistre donc de la même manière que pour la cartographie en déclin décrite ci-dessus tous les événements dans un même fichier. Au moment de la lecture du fichier, l'expérimentateur peut sélectionner l'échantillonnage choisi pour la construction de la trace. L'observation de périodes brillantes et sombres permet ensuite de trier les événements en définissant un seuil I_s en intensité fonctionnant de la manière suivante, pour l'intensité I_i de chaque bin i :

- si $I_i > I_s$ alors les événements de l'intervalle de temps i serviront à construire l'histogramme du temps de déclin 1.
- si $I_i \leq I_s$ alors les événements de l'intervalle de temps i serviront à construire l'histogramme du temps de déclin 2.

On obtient finalement deux histogrammes différents selon la valeur seuil I_s définie par l'utilisateur. On comprend bien que cet outil peut être adapté à la discrimination des périodes ON et OFF d'une boîte quantique (voir chapitre 1) unique à condition que la durée de ces périodes soit supérieure au temps d'échantillonnage.

– **Trace en intensité et décomposition en sous-traces pour le couplage avec l'AFM**

Enfin, de la même manière que précédemment, il peut être utile de décomposer temporellement la trace. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir observer l'évolution des propriétés optiques d'une boîte quantique unique tout en modifiant un paramètre extérieur contrôlé par l'expérimentateur. En caractérisant ce paramètre par des marqueurs externes, les possibilités deviennent nombreuses. Dans cette thèse, l'évolution de la luminescence a été corrélée à la position d'un Microscope à Force Atomique (AFM) présent au-dessus de l'échantillon. Des marqueurs de début et de fin de ligne de balayage de l'AFM sont envoyés à la platine ADwin, qui retransmet ensuite ces signaux à la Time Harp. En rentrant les valeurs des paramètres de scan de l'AFM, il est alors possible de construire i) une cartographie en intensité d'une boîte statique en fonction de la position de l'AFM au-dessus d'elle et ii) une cartographie en histogrammes de déclins.

2.6.4 Performances du microscope

2.6.4.1 Efficacité de collection

L'efficacité de collection du microscope peut être calculée en tenant compte des facteurs de transmission des optiques et des efficacités quantiques des détecteurs. On considère un dipôle situé au point focal de l'objectif de focalisation, ayant une longueur d'onde d'émission $\lambda = 600$ nm. On définit par $P(\theta, \Phi) = P(d\Omega)$ la puissance émise par le dipôle dans l'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\Phi$, et P_{tot} la puissance totale sur tout l'angle solide.

Dans notre cas, on considère que Ω_c constitue le cône d'acceptance de l'objectif à immersion Zeiss présenté en 2.6.2.2. L'efficacité de collection \mathcal{C}_{tot} est définie comme le rapport entre le nombre de photons total émis durant un intervalle de temps Δt et le nombre de photons effectivement comptés par l'APD pendant ce même intervalle de temps. En considérant le trajet d'un photon de luminescence à travers le dispositif présenté en figure 2.8 avec une seule APD en détection, on peut l'écrire comme :

$$\mathcal{C}_{\text{tot}} \approx \frac{P(\Omega_c)}{P_{\text{tot}}} \times T_{\text{obj. 1}} \times (T_{\text{LD. 1,2}})^2 \times T_{\text{MSR}} \times T_{\text{obj. 2}} \times \mathcal{C}_{\text{fibre}} \times T_{\text{fibre}} \times (T_{\text{achromat}})^2 \times T_{\text{filtre}} \times \mathcal{C}_{\text{APD}} \quad (2.7)$$

où $T_{\text{obj. 1,2}}$ représente respectivement les transmissions de l'objectif Zeiss et de l'objectif Nikon, $T_{\text{LD. 1,2}}$ la transmission de la lame dichroïque LD1 ou LD2, T_{MSR} celle du miroir semi-réfléchissant, $\mathcal{C}_{\text{fibre}}$ la collection de la fibre multimode, T_{achromat} la transmission des

achromats situés avant l'APD, et \mathcal{C}_{APD} l'efficacité de détection de l'APD. Les transmissions des optiques sont données par le constructeur, ainsi que l'efficacité de détection de l'APD. Pour une fibre multimode, nous avons constaté qu'un taux de couplage en sortie de fibre supérieur à 90 % est généralement réalisable, incluant les pertes dues à la propagation (normalement négligeables pour les quelques mètres de longueur de fibre utilisés). En rentrant les valeurs issues des données constructeur dans l'expression (2.7), et à 600 nm, on écrit :

$$\mathcal{C}_{\text{tot}} \approx \frac{P(\Omega_c)}{P_{\text{tot}}} \times \underbrace{0.85}_{\text{obj.1}} \times \underbrace{0.95^2}_{\text{LD. 1,2}} \times \underbrace{0.5}_{\text{MSR}} \times \underbrace{0.95}_{\text{obj. 2}} \times \underbrace{0.90}_{\text{fibre}} \times \underbrace{0.98^2}_{\text{achromats}} \times \underbrace{0.9}_{\text{filtre}} \times \underbrace{0.65}_{\text{APD}} \quad (2.8)$$

Ce qui donne :

$$\mathcal{C}_{\text{tot}} \approx \frac{P(\Omega_c)}{P_{\text{tot}}} \times 0.18 \quad (2.9)$$

Le premier terme dans l'équation (2.9) peut être calculé pour un dipôle ponctuel. Dans notre cas, nous allons considérer le cas simple d'un dipôle en milieu homogène d'indice n , ayant une orientation parallèle à l'axe optique (selon l'axe Oz). La distribution angulaire en intensité d'émission est donnée par l'équation (1.53) du chapitre précédent, pouvant s'écrire comme :

$$\frac{P(d\Omega)}{P_{\text{tot}}} = \frac{3}{8\pi} (\sin \theta)^2 \quad (2.10)$$

On cherche à intégrer sur l'angle solide Ω_c . L'intégration sur Φ nous donne 2π , tandis que l'on intègre θ de 0 à θ_c , ce dernier définissant l'angle d'acceptance de l'objectif d'ouverture numérique $\text{ON} = n \sin \theta_c$, soit $\theta_c = \text{asin}(\text{ON}/n)$. Pour notre objectif Zeiss d'ouverture numérique $\text{ON} = 1.25$, dans un milieu d'indice $n = 1.51$, cela nous donne un angle $\theta_c \approx 55^\circ$. L'intégration de l'expression (2.10) nous donne alors :

$$\frac{P(\Omega_c)}{P_{\text{tot}}} \approx 0.12 \quad (2.11)$$

Finalement, en insérant ce résultat dans (2.9), on obtient :

$$\mathcal{C}_{\text{tot}} \approx 2\% \quad \text{et en l'absence de miroir semi-réfléchissant :} \quad \mathcal{C}_{\text{tot}} \approx 4\% \quad (2.12)$$

Cette valeur de l'efficacité de détection est une valeur optimale. On ne tient pas compte de l'atténuation du faisceau dû à la présence probable de poussières sur les optiques, et on considère un alignement parfait des optiques. Pour des boîtes quantiques émettant à 597 nm on peut typiquement obtenir un nombre maximal de coups par seconde sur le détecteur de l'ordre de 150 à 500 kHz selon la boîte sondée, juste en dessous du seuil de dommage de la boîte quantique. Ces boîtes quantiques ont un temps de vie de

l'ordre de 50 ns (voir chapitre 3) pour l'état ON, juste en dessous du seuil de saturation. Cela correspond à une fréquence d'émission de $\sim 1/(50 \text{ ns}) = 20 \text{ MHz}$, soit un taux de comptage sans miroir semi-réfléchissant de 800 kHz.

Pour un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe optique, l'intégration est un peu plus longue du fait de la perte de symétrie en Φ , le diagramme d'intensité s'exprime comme :

$$\frac{P(d\Omega)}{P_{tot}} = \frac{3}{8\pi} [1 - (\cos \Phi \sin \theta)^2] \quad (2.13)$$

Une intégration similaire à celle effectuée dans le cas d'un dipôle selon Oz nous donne une collection de l'ordre de 0.26, et donc une efficacité de collection d'environ 4 à 8 % avec ou sans le miroir semi-réfléchissant, respectivement.

Il convient de garder en mémoire que la directivité de l'émission est fortement influencée par la structure de l'environnement [142, 143]. Ainsi, pour un dipôle situé sur une interface, l'émission est majoritairement dirigée vers le milieu de plus haut indice, si bien que l'efficacité de collection dans le cas de boîtes quantiques sur un substrat est généralement plus élevée que pour des boîtes en milieu homogène.

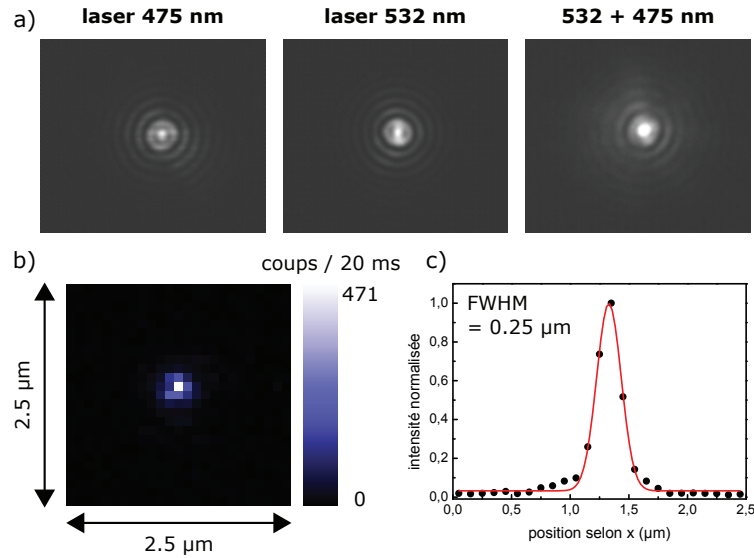


FIGURE 2.10 – a) Images observées à la caméra CCD des spots du laser d'alignement à 532 nm et du laser d'excitation continue à 475 nm, et de l'ensemble des deux. En mode confocal, un recouvrement des spots doit avoir lieu. b) Image typique de scan en luminescence d'une boîte quantique unique observée avec la fibre monomode en détection. Le graphe en c) donne le profil spatial de la même boîte selon l'axe horizontal x , obtenu en moyennant 7 lignes de scan passant sur la boîte. La courbe pleine représente un ajustement gaussien, donnant une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de 0.25 μm.

Les ordres de grandeur expérimentaux et théoriques sont donc cohérents, bien que plus faible expérimentalement. Cela peut être dû notamment à la difficulté d'obtenir

des intensités d'émission stables à hautes puissances d'excitation. En effet, la statistique des états OFF est dépendante de la puissance d'excitation, et il n'est pas impossible que des périodes OFF de durée inférieure au temps d'intégration prennent place. De plus, le photoblanchiment des boîtes quantiques à haute puissance d'excitation (dû à une modification de la surface de la boîte sous illumination) ne permet pas de l'augmenter énormément. Ces deux caractéristiques rendent difficile l'observation d'un seuil de saturation en intensité bien défini pour les boîtes quantiques. Une étude par le biais de la fonction de corrélation à deux photons permettrait une meilleure détermination du seuil de saturation en intensité [144].

2.6.4.2 Résolution et qualité du spot

Une image typique de scan en luminescence sur une boîte quantique unique émettant à 597 nm est représentée en figure 2.10. La détection est effectuée avec la fibre monomode, montrant que la résolution est meilleure que $\lambda/2$ dans ce cas. Une coupe transverse d'un spot nous donne directement la résolution latérale du microscope, correspondant à la largeur à mi-hauteur (voir la section 2.4.2). Avec une fibre multimode, la résolution est moins bonne, mais reste comparable à $\lambda/2$. On montre également en figure 2.10 les spots réfléchis des lasers d'alignement vert (532 nm) et d'excitation continue (475 nm), qui présentent un profil à symétrie centrale, et se superposent exactement en mode confocal. Les anneaux les entourant sont dus à la diffraction des faisceaux par les optiques.

2.6.4.3 Fonction de réponse du dispositif

La figure 2.11 montre la fonction de réponse du détecteur à 444.6 nm, enregistrée pour la mesure de déclin des émetteurs. La largeur à mi-hauteur est de 0.7 ns. Pour la mesure de temps de déclins supérieurs à une dizaine de nanosecondes, la déconvolution par la fonction de réponse n'est donc pas indispensable.

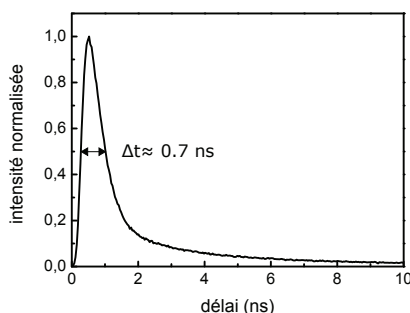


FIGURE 2.11 – Fonction de réponse enregistrée du système de mesure avec la diode pulsée picoseconde à 444.6 nm.

2.6.5 Conclusion

Le dispositif confocal ultra-compact construit au cours de cette thèse présente les caractéristiques requises pour l'étude des propriétés optiques de boîtes quantiques uniques, et ouvre ainsi la porte à de nouveaux projets au sein de l'équipe. L'accent a été mis sur l'ergonomie et la stabilité, pour permettre des expériences efficaces et optimisées. Les développements logistiques permettent de suivre temporellement l'évolution des propriétés optiques sur une boîte quantique unique, en enregistrant simultanément sa dynamique de relaxation et son spectre d'émission. Dans le même temps, l'environnement proche peut être modifié par un microscope à force atomique, la position de la pointe pouvant être couplée à l'évolution de la boîte quantique. Nous allons donc maintenant aborder la microscopie à force atomique.

2.7 Microscopie à Force Atomique (AFM)

2.7.1 Quelques éléments de théorie

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale, permettant d'imager la surface d'un échantillon. Le premier AFM a été construit par G. Binnig et Ch. Gerber en 1985 [145], quelques années après la création du premier microscope à effet tunnel (STM) par G. Binnig et H. Rohrer [146, 147]. La limitation de ce dernier aux échantillons conducteurs a été franchie par l'AFM, permettant de sonder des surfaces avec une résolution atomique seulement quelques années après sa création, et étendant l'étude aux surfaces non-conductrices. Son principe de fonctionnement et ses applications sont décrits dans plusieurs ouvrages scientifiques [148–150] ; nous nous contenterons ici de donner les principes de base.

Aux courtes échelles de distance, des forces de surface sont présentes. Celles-ci peuvent être de nature chimique, de van der Waals, électrostatique, magnétique. Sous atmosphère ambiante, des forces d'adhésion capillaires peuvent également être présentes, dues à la formation de minces couches d'eau ou d'hydrocarbures.

La microscopie à force atomique joue sur la dépendance en distance de chacune de ces forces en observant la réaction d'un levier à l'approche d'une surface. Le levier est constitué d'un bras sur lequel une pointe est greffée, dont l'extrémité est nommée *apex*. Ce sont les atomes de l'*apex* (de rayon de courbure nanométrique) qui vont interagir avec ceux de la surface de l'échantillon. La résolution d'un AFM dépend fortement de la taille et de la forme de la pointe. Le levier est un élément central de l'AFM, et est caractérisé par sa constante de raideur k . Il est monté sur un appareil permettant un balayage de l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace. L'analyse de la flexion de la pointe dans la direction normale à la surface peut être enregistrée en fonction de sa position, permettant de construire une image de topographie.

Le signal de déviation est généralement enregistré en regardant la déviation d'un faisceau laser se réfléchissant sur la face supérieure de la pointe. Après réflexion sur le levier, le laser est envoyé sur des photodiodes. Une déflexion du levier entraîne donc une variation de la position du spot laser sur les capteurs des photodiodes, qui peut être convertie en signal de déflexion.

L'AFM a plusieurs modes de fonctionnement. Selon le type de force ou de grandeur à mesurer, et de l'échantillon sondé, on utilisera l'un ou l'autre des modes.

- **Le mode statique, ou contact.** Le levier balaye l'échantillon en étant en contact permanent avec sa surface. Dans ce cas, la constante de raideur est relativement faible (\approx de 0.01 à 5 N/m), de manière à ne pas abimer la surface de l'échantillon. Dans cette configuration, la mesure de la déflexion du levier donne directement la topographie de l'échantillon
- **Le mode non-contact, ou oscillant.** Le levier oscille librement à une fréquence choisie par l'utilisateur, sa courbe de résonance étant caractéristique de sa constante de raideur. On fixe la fréquence de vibration à une fréquence légèrement différente de celle de résonance. En s'approchant de la surface, les interactions entre la pointe et la surface modifient à la fois la fréquence de résonance et l'amplitude de vibration. On choisit ensuite de moduler l'amplitude de vibration pour rester à la fréquence de vibration, ou bien de moduler la fréquence afin de garder la même amplitude de vibration. Ceci est réalisé au moyen d'une boucle de rétroaction agissant selon les changements observés en amplitude et en fréquence. Ici, le levier ne touche pas la surface, et aucune dégradation n'est donc possible ; seules les forces de surface attractives rentrent en jeu (principalement van der Waals).
- **Le mode contact intermittent, ou *tapping*.** Le principe est le même que pour le mode oscillant décrit ci-dessus, mais cette fois le levier est proche et heurte la surface, et est donc sensible aux forces répulsives à très courtes distances. Avec ce mode, il devient possible d'imager des surfaces avec une résolution atomique. L'intérêt de ce mode est aussi une usure moins rapide des pointes AFM par rapport au mode statique.

2.7.2 Description de l'AFM utilisé

L'AFM utilisé pour les expériences est un AFM à réflexion laser (Nanosurf scanHead, FlexAFM), fonctionnant en mode contact intermittent ou en mode statique. Sa taille relativement petite ($\approx 10 \times 10 \text{ cm}^2$) permet son intégration au-dessus du microscope confocal décrit en 2.6 (voir photo 2.7). L'amplitude de balayage maximale est de $110 \times 110 \text{ }\mu\text{m}$, pour une résolution de contrôle en xy et en z de 1.7 nm et 0.34 nm respectivement, avec un bruit en z inférieur à 0.5 nm en modes statique et contact intermittent. La précision sur la linéarité en xy est inférieure à 0.6 %. Ces valeurs sont suffisantes pour les applications effectuées au cours de cette thèse, comme nous le verrons au cours du chapitre 4.

2.7.3 Préparation des pointes AFM fonctionnalisées

Afin de modifier l'environnement diélectrique proche de boîtes quantiques, des pointes AFM sont fonctionnalisées avec des sphères diélectriques de rayon micrométrique. Les pointes sont créées au sein du laboratoire (Institut Lumière Matière), en collaboration avec Agnès Piednoir, de l'équipe Liquides aux Interfaces. Le principe consiste à utiliser une pointe AFM usagée (mais dont le levier est encore présent). Les pointes recyclées sont de mode contact, ou contact intermittent en silicone (ContAl-G, Tap190Al-G, Budget-

Sensors). La pointe est installée sur un AFM (Asylum Research), puis mise brièvement en contact avec de la colle araldite déposée sur un substrat. Une attention particulière est portée à ne pas immerger totalement les pointes, pour ne pas modifier l'état de surface supérieur sur laquelle la réflexion du laser a lieu.

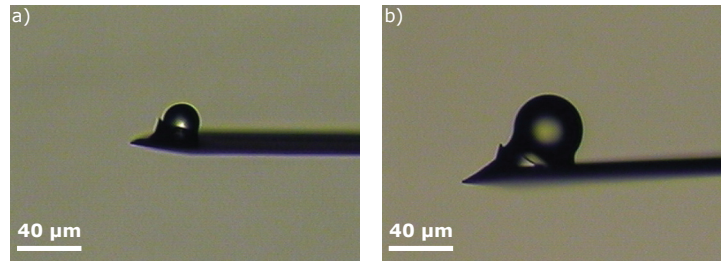


FIGURE 2.12 – Exemples de pointes AFM fonctionnalisées au sein du laboratoire. a) Bille de 20 μm de diamètre en silice, et b) bille de 40 μm de diamètre, en polystyrène.

Entre temps, une goutte de solution colloïdale de billes sphériques de 20 μm ou 40 μm de diamètre en silice ou polystyrène, respectivement, est déposée sur un substrat. Les billes peuvent être visualisées directement avec une caméra située dessous l'échantillon. La pointe contenant de la colle est alors approchée d'une bille sélectionnée sur la surface (après évaporation du solvant), puis retirée rapidement après contact. La qualité de la pointe est ensuite vérifiée au microscope optique. Suite à cela, les pointes créées sont stockées dans une boîte fermée. Cette procédure simple permet d'obtenir des pointes customisables, à bas prix, et rapidement. Typiquement, un après-midi d'expérimentation est nécessaire pour la création d'une dizaine de pointes fonctionnalisées, une fois la technique maîtrisée.

2.8 Ajustement des courbes de déclin et estimation des temps de vie

Nous avons vu au paragraphe 1.2.4.1 que la probabilité de relaxation d'un émetteur à un instant t après excitation suit une loi de décroissance exponentielle. Expérimentalement, des expériences de comptage de photons corrélé en temps permettent de reconstruire la courbe de déclin d'un émetteur individuel. La courbe s'obtient en construisant l'histogramme des temps d'arrivée de photons de luminescence d'un émetteur à partir d'un grand nombre de mesures (cycles excitation - relaxation) successives.

On répartit les temps d'arrivée des photons dans des canaux, dont la largeur est fixée par la résolution de la carte d'acquisition. On obtient finalement n_i évènement dans chaque canal i de largeur temporelle T , avec $1 \leq i \leq k$.

Nous allons dans ce qui suit dans un premier temps décrire les procédures pouvant être utilisées pour extraire le temps de vie d'un émetteur à partir des courbes de déclin mesurées, ainsi que les incertitudes associées. Suite à cela, des simulations sont présentées, permettant d'isoler la bonne procédure d'ajustement pour les cas monoexponentiel et

biexponentiel. Enfin, nous montrons qu'un ajustement biexponentiel est adapté pour la description de la courbe de déclin d'une boîte quantique unique.

2.8.1 Ajustement par la méthode des moindres carrés et de minimisation du χ^2 : application et déviation

La méthode des moindres carrés a été élaborée par Legendre et Gauss au début du XIX^e siècle, et est depuis largement utilisée dans de nombreuses expériences de fluorescence en raison de sa simplicité de mise en place et de son adaptation à tous types de séries de données.

On définit une fonction d'ajustement $f(x, \theta)$, avec θ les paramètres de la fonction à ajuster et x son abscisse. Pour chaque donnée expérimentale y_i , on calcule ensuite son écart avec l'estimation donnée par la fonction en ce point $f(x_i, \theta)$. Le principe consiste à minimiser la somme des écarts au carré en faisant varier les paramètres θ , soit à minimiser la somme $S(\theta)$:

$$S(\theta) = \sum_i^k [y_i - f(x_i, \theta)]^2 \quad (2.14)$$

où k est le nombre de données expérimentales y_i .

Si l'on dispose de la connaissance de l'incertitude (généralement considérée comme l'écart type $\sigma_i = \sqrt{y_i}$) de mesure sur chaque y_i , alors on peut pondérer la somme, ce qui donne :

$$S(\theta) = \chi_{\text{Neymann}}^2 = \sum_i^k \frac{[y_i - f(x_i, \theta)]^2}{\sigma_i^2} \quad (2.15)$$

Il s'agit dans ce cas là de la fonction de χ_{Neyman}^2 de Neyman. Lorsque les valeurs de y_i sont nulles, on remplace σ_i par $\sqrt{\max(y_i, 1)}$. Cette substitution donne lieu à ce que l'on appelle la fonction de χ^2 de Neyman modifiée [151, 152].

Une autre solution est de considérer que la variance est la même que celle pour des données suivant exactement le modèle théorique, c'est-à-dire que $\sigma_i = \sqrt{f(x_i, \theta)}$. On obtient alors la fonction de χ_{Pearson}^2 de Pearson [151, 152] à minimiser :

$$S(\hat{\theta}) = \chi_{\text{Pearson}}^2 = \sum_i^k \frac{[y_i - f(x_i, \theta)]^2}{f(x_i, \theta)} \quad (2.16)$$

Par une procédure itérative de variation des paramètres, il est possible de déterminer une valeur optimale $\hat{\theta}$ pour la fonction d'ajustement choisie qui minimise $S(\theta)$.

Selon les équations (2.15) et (2.16), $S(\hat{\theta})$ suit une loi dite du chi-deux (qui s'écrit χ^2) à $k - N_{\hat{\theta}}$ degrés de liberté, où $N_{\hat{\theta}}$ représente le nombre de paramètres utilisés dans la procédure d'ajustement. On suppose dans ce cas que toutes valeurs mesurées y_i sont indépendantes et suivent une loi normale de moyenne $f(x_i, \hat{\theta}_{\text{opt}})$ et d'écart-type σ_i . C'est une approximation acceptable pour de nombreuses variables aléatoires, d'après le théorème central limite.

Le test du χ^2 permet de quantifier l'adéquation du modèle supposé avec les données expérimentales. En comparant la valeur minimale de $S(\hat{\theta})$ obtenue pour le nombre de degrés de liberté, on peut choisir de rejeter ou non l'hypothèse de départ (dite hypothèse nulle) qui suppose que le modèle est adapté à la description des données expérimentales. En fonction de la probabilité prédite par l'hypothèse nulle pour la survenance d'une somme d'écarts quadratiques au moins si grande que celle observée pour les données, l'expérimentateur peut conclure si l'hypothèse de départ doit être rejetée ou non.

Dans le cas du nombre de coups N comptés sur un détecteur, la probabilité $P(N = n)$ d'observer n coups connaissant la valeur moyenne \bar{n} est donnée par la loi de Poisson :

$$P(N = n) = \frac{\bar{n}^n e^{-\bar{n}}}{n!} \quad (2.17)$$

La variable N exprimée comme le nombre de coups dans chaque canal obéit au théorème central limite. On montre en effet que lorsque le nombre de coups est grand ($N \gg 1$), la distribution de Poisson (2.17) tend vers une distribution gaussienne de moyenne \bar{n} et d'écart type $\sqrt{\bar{n}}$.

De ces considérations, on peut donc dire que la méthode des moindres carrés ou de réduction du χ^2 ne peuvent être appliquées que lorsque le nombre de coups n_i dans les canaux est suffisamment grand pour être approché par une loi normale d'écart-type $\sqrt{n_i}$.

En revanche, pour de faibles valeurs de n_i , la statistique du nombre de coups suit exclusivement une loi de Poisson, et donc les méthodes présentées ci-dessus sont erronées. Une autre méthode de détermination des paramètres doit être utilisée.

2.8.2 Estimation du Maximum de Vraisemblance (MLE)

La méthode par Estimation du Maximum de Vraisemblance (*MLE* pour *Maximum Likelihood Estimation*) permet de s'affranchir de l'approximation de la distribution des variables selon des lois normales. Selon cette méthode, on calcule directement la probabilité que l'échantillon de mesures corresponde à un modèle supposé par l'expérimentateur. La probabilité $L(\theta)$ associée aux données observées (supposées suivre une loi de probabilité de paramètre θ) se nomme *fonction de vraisemblance*, et est écrite comme :

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^k P_i(X = x_i | \theta) \quad (2.18)$$

où i correspond à l'indice des mesures, k le nombre total de mesures, et enfin $P_i(x_i | \theta)$ la probabilité que la mesure i de la variable aléatoire réelle X donne la valeur x_i avec les paramètres θ de la loi de probabilité supposée. Plus la valeur de $L(\theta)$ est élevée, et plus le modèle choisi est proche des données expérimentales.

On cherche à trouver le jeu de paramètres $\hat{\theta}$ qui maximise la fonction de vraisemblance $L(\theta)$. Si cette dernière est dérivable jusqu'à l'ordre 2, alors il suffit de trouver les valeurs des paramètres pour lesquelles la dérivée première de $L(\theta)$ s'annule et sa dérivée seconde est négative.

Afin de simplifier les calculs et de s'affranchir du produit dans l'expression (2.18), on passe sous forme logarithmique. Cela permet de passer d'un produit à une somme, et on

écrit :

$$\ln(L(\hat{\theta})) = \sum_{i=1}^k \ln(P_i(X = x_i | \hat{\theta})) \quad (2.19)$$

Pour la formule (2.19), on considère la probabilité $P_i(X = x_i | \hat{\theta}) = P_i(n_i, f_i)$ de détecter n_i photons dans le canal i sachant que la valeur moyenne est donnée par $f_i = f_i(\hat{\theta})$. Dans le cas où la distribution suit une loi de Poisson (équation (2.17)), la maximisation de la vraisemblance revient à minimiser la quantité $2I^*$, nommée déviance poissonienne [151], définie par :

$$2I^* = 2 \left[\sum_i^k n_i \ln(n_i / f_i) - [n_i - f_i] \right] \quad (2.20)$$

Une remarque intéressante à ce stade est que si l'on considère un bruit gaussien superposé au nombre de photons n_i dans chaque canal, centré en f_i et de déviation standard $\sigma_i = \sqrt{n_i}$, la probabilité $P(n_i, f_i)$ est donnée par :

$$P(n_i, f_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n_i}} e^{-(n_i - f_i)^2 / 2n_i} \quad (2.21)$$

et en introduisant cette expression dans (2.20), on trouve que la minimisation de $2I^*$ revient à minimiser la quantité χ_{Neyman}^2 , montrant la similitude entre les deux méthodes lorsque le nombre de photons est élevé.

2.8.3 Lois de probabilité de distribution des photons

L'enjeu du problème consiste à déterminer les valeurs de f_i qui minimisent (2.20). Soit p_i la probabilité d'obtenir un photon dans le canal i parmi les k canaux disponibles. Dans ce cas, la valeur moyenne du nombre de photons est donnée par $f_i = Np_i$ pour N photons distribués. Introduite dans l'expression (2.20), on obtient finalement comme quantité à minimiser :

$$2I^* = 2 \left[\sum_i^k n_i \ln \left(\frac{n_i}{Np_i} \right) - [n_i - Np_i] \right] \quad (2.22)$$

Les probabilités p_i sont définies par [153, 154] :

$$p_i = \int_{(i-1)T}^{iT} \lambda(t') dt' \quad (2.23)$$

où $\lambda(t')$ représente la densité de probabilité associée à la loi de probabilité suivie par les n_i , et T la largeur temporelle d'un canal individuel.

En considérant le cas de la relaxation d'un émetteur selon une loi parfaitement monoexponentielle avec le temps de vie τ , la densité de probabilité est donnée par [153] :

$$\lambda(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \frac{1}{1 - e^{-kT/\tau}} \quad (2.24)$$

où k est le nombre de canaux. On a alors pour p_i :

$$p_i = e^{-iT/\tau} \frac{e^{T/\tau} - 1}{1 - e^{-kT/\tau}} \quad (2.25)$$

On mentionne que dans le cas monoexponentiel sans bruit, l'estimation de τ est alors donnée directement, par résolution d'une équation simple [155], sans procédure itérative. Dans le cas où un bruit (constant) est présent, les probabilités p_i deviennent :

$$p_i = \frac{b}{k} + (1 - b)p_{i,1} \quad (2.26)$$

où b représente la fraction du nombre total de photons faisant partie du bruit constant, et $p_{i,1}$ est donné par l'équation (2.25). On note que l'expression (2.26) est généralisable pour un bruit non constant.

Enfin, on peut de la même manière calculer la probabilité p_i pour une loi de probabilité biexponentielle :

$$p_i = \frac{b}{k} + (1 - b)[ap_{i,1} + (1 - a)p_{i,2}] \quad (2.27)$$

où b correspond à la fraction du nombre total de photons correspondant au bruit, a la fraction de photons de luminescence dans la composante γ_1 , et $p_{i,1}$ et $p_{i,2}$ les probabilités pour les composantes γ_1 et γ_2 respectivement, données par l'équation (2.25).

2.8.4 Détermination de l'erreur d'une mesure de taux de relaxation

Généralement, si plusieurs mesures consécutives de la même grandeur sont effectuées, on peut calculer la moyenne de la mesure et l'écart type empirique, qui fait office d'incertitude de mesure. En revanche, si l'on souhaite mesurer l'évolution d'une grandeur dans le temps, il est nécessaire d'obtenir une estimation de l'incertitude avec un seul ensemble de données.

A partir de la procédure d'ajustement utilisée, il est généralement possible d'estimer la variance des paramètres ajustés. J. Kim et J. Seok [152] ont comparé la variance des estimations données par les procédures d'ajustement du MLE, de réduction du χ^2 , et par la méthode des moindres carrés en linéarisant le gradient des fonctions de minimisation autour des valeurs réelles (*i.e.* non estimées) des paramètres ajustés. Ils ont montré que seules les méthodes des moindres carrés et du MLE permettent d'obtenir une mesure des paramètres sans biais et avec la meilleure incertitude.

Limite de Cramér-Rao

Dans le cas d'un estimateur non biaisé, la limite de Cramér-Rao est la plus faible limite

atteignable pour la variance de cet estimateur [152, 153, 155]. Cette limite est donnée par l'inverse de la matrice d'information de Fisher F^m , soit :

$$\text{var}(\theta)_{\text{CR}} = (F^m)^{-1} \quad \text{avec} \quad (F^m)^{-1}_{hj} = N \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial \theta_h} \frac{\partial p_i}{\partial \theta_j} \quad (2.28)$$

Cette valeur peut être calculée directement à partir des fonctions d'ajustement utilisées, à partir du moment où les p_i possèdent une expression analytique continue et dérivable.

Méthode du *bootstrap*

Une autre méthode simple pour estimer l'erreur d'une mesure dépendante d'un jeu de paramètres est nommée le *bootstrap* [156]. Cette technique consiste en une simulation Monte-Carlo. On suppose que toutes les données sont indépendantes et distribuées identiquement⁸. La méthode *bootstrap* utilise l'ensemble de données expérimentales n_i , correspondant à k valeurs. La procédure consiste alors à recréer k données expérimentales à partir de l'ensemble des données initiales par une simple procédure de remplacement. On tire donc k données au hasard, afin de recréer un ensemble parmi lequel une fraction des données initiales peut être dupliquée ($\approx 37\%$ en moyenne) à cause d'un double tirage, ou tripliquée, etc. On soumet ensuite l'ensemble de données *bootstrap* à la même procédure d'ajustement que celle utilisée pour traiter les données originales. Finalement, en répétant la même procédure pour un grand nombre d'échantillons *bootstrap*, on obtient une déviation standard de la mesure des paramètres *bootstrap*, renseignant rapidement sur la précision de la procédure d'ajustement pour les données en question.

2.8.5 Critère de sélection du nombre de composantes : test du Log-Likelihood

Une donnée intéressante peut être de savoir si il est cohérent de traiter une courbe par un ajustement biexponentiel, notamment dans le cas où le nombre de photons dans l'une des deux composantes exponentielles est faible. Le rapport des maxima de vraisemblance, présenté par Z. Bajzer et F. G. Prendergast [151] permet d'avoir un critère quantitatif pour estimer s'il est pertinent d'utiliser un modèle biexponentiel par rapport à un modèle monoexponentiel.

On part de l'hypothèse nulle qui considère qu'un modèle monoexponentiel est correct pour ajuster les données expérimentales. On calcule ensuite les maxima de vraisemblance trouvés L_{mono} et L_{biexp} pour les cas monoexponentiel et biexponentiel respectivement. Le rapport de ces deux quantités passé en logarithmique caractérise l'amélioration *apparente* de l'ajustement. Cette différence est supposée alors suivre une loi du χ^2 au nombre de degrés de liberté égal à la différence du nombre de paramètres introduits (2 pour le passage de monoexponentiel à biexponentiel). À l'aide d'une table de χ^2 , on obtient la probabilité que l'ajout d'une deuxième composante exponentielle ne soit pas nécessaire, le gain en précision étant faible par rapport à l'erreur statistique. En général, dès lors que cette probabilité atteint quelques pourcents, on peut supposer que l'ajout d'une composante exponentielle n'est pas justifié.

8. Des variables distribuées identiquement suivent la même loi de probabilité.

2.9 Comparaison des précisions des différentes méthodes

La comparaison des méthodes présentées ci-dessus dans le cas du traitement de courbes de déclin a été effectuée depuis quelques années déjà, montrant que la méthode du MLE est la plus adaptée pour l'obtention de valeurs de temps de vie avec la variance la plus faible [155]. Plus récemment, Kim *et al.* ont montré que les méthodes de réduction du χ^2 (de Neyman et de Pearson) donnent toutes deux des valeurs biaisées du temps de vie, et ce même pour des valeurs élevées du nombre total de photons [152]. Leurs résultats ont été appuyés par des simulations de courbes de déclin à deux composantes ajustées par les 4 méthodes présentées au-dessus, considérant une distribution de Poisson pour le MLE. Étonnamment, de nombreuses expériences, notamment en imagerie en temps de vie, usent de la méthode de réduction du χ^2 .

Les courbes de déclin de boîtes quantiques présentent généralement un comportement déviant d'une loi monoexponentielle. Comme énoncé au chapitre 1, il est parfois nécessaire de prendre en compte non seulement la contribution de l'état ON des boîtes quantiques, mais également leur état OFF. Le phénomène de clignotement prenant place même sur des échelles temporelles très courtes ($\approx \mu\text{s}$), cela engendre la présence de deux composantes dans la courbe de déclin d'un émetteur unique (voir chapitre 3), et l'application d'un traitement biexponentiel des courbes de déclin doit être testée. Nous allons dans ce qui suit comparer l'utilisation des différentes méthodes pour l'application à la détermination des temps de vie de boîtes quantiques pour l'algorithme d'ajustement utilisé sous Scilab.

2.9.1 Protocole de simulation des courbes et d'ajustement

Afin de rendre compte de la qualité des ajustements effectués au cours de cette thèse, nous avons simulé des courbes de déclin monoexponentielles avec un bruit poissonien. On suppose que l'acquisition se fait sur $k = 2^{12} = 4096$ canaux de largeur temporelle individuelle $T = 0.03716$ ns. Les courbes sont simulées sous Scilab pour différentes valeurs du nombre total de photons, allant de $N = 10^3$ à $N = 10^7$. Pour chaque valeur du nombre N , 500 courbes sont créées, afin d'obtenir en plus d'une moyenne du taux de relaxation, une estimation empirique de la variance de celui-ci.

Cas monoexponentiel

La décroissance s'effectue avec un taux de relaxation de $\gamma = 0.039$ ns⁻¹ (soit un temps de vie $\tau = 1/\gamma = 25.64$ ns). On représente deux cas : le cas où aucun bruit n'est présent, et le cas (pessimiste) où un bruit constant de l'ordre de 10 % du nombre total de photons de luminescence est ajouté à la courbe. Les ajustements sont ensuite effectués sous Scilab, par la méthode des moindres carrés (2.14), les deux méthodes de réduction du χ^2 (2.15) et (2.16), ainsi que par estimation du maximum de vraisemblance donnée par l'équation (2.22).

Pour chaque valeur de N , l'erreur calculée sur la détermination de γ correspond à l'écart type des ajustements sur les 500 courbes simulées. De la même manière, pour chaque N , on construit 500 histogrammes bootstrap, afin de comparer les différentes valeurs d'incertitudes.

Cas biexponentiel

Les courbes consistent en deux composantes de taux de relaxation $\gamma_1 = 0.039 \text{ ns}^{-1}$ et $\gamma_2 = 0.078 \text{ ns}^{-1}$, avec une fraction $A = 0.8$ des photons de luminescence dans la première composante. Ce choix est inspiré par les résultats présentés au chapitre 3. Aux photons de luminescence est ajouté un bruit constant de l'ordre de 10% du nombre total de photons. Les courbes sont traitées avec la méthode du MLE, et on évalue la précision de chaque paramètre.

2.9.2 Résultats

Cas monoexponentiel. La figure 2.13 présente l'évolution de la valeur de $\gamma = 1/\tau$ obtenue en fonction du nombre de photons N dans l'histogramme de déclin pour des courbes monoexponentielles.

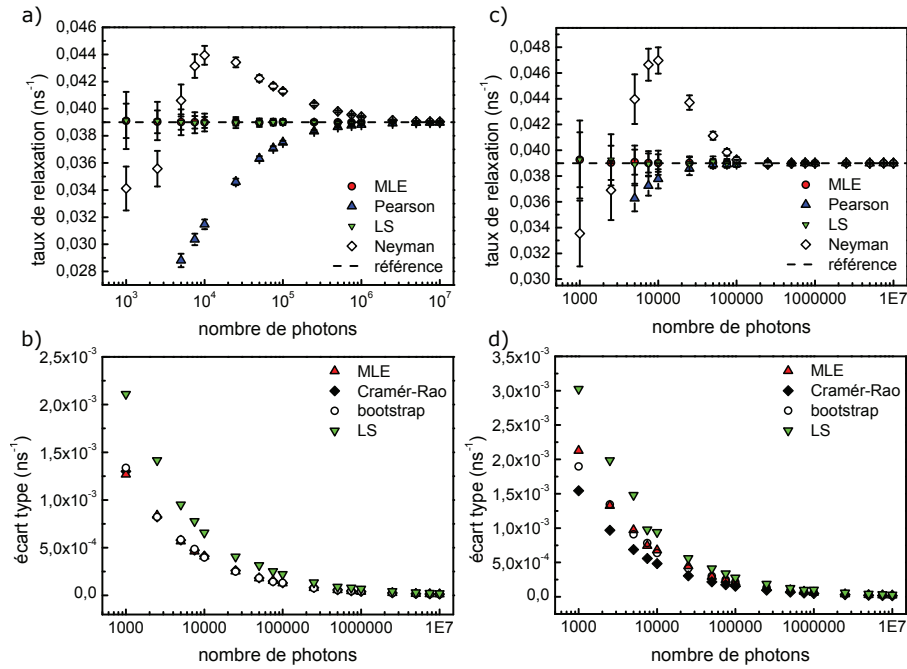


FIGURE 2.13 – Ajustement de courbes monoexponentielles a) sans bruit et c) avec bruit par différentes méthodes (LS représente la méthode des moindres carrés). La procédure MLE est celle qui donne les meilleurs résultats, en accord avec les valeurs théoriques. Lorsque le nombre de photons devient important, les méthodes deviennent équivalentes. En b) et d) est représentée l'évolution de l'incertitude de mesure pour différentes méthodes pour les cas a) et c), respectivement.

On constate clairement un biais de mesure du taux de relaxation par les méthodes usuelles de réduction du χ^2 , que ce soit de Pearson ou de Neyman. En revanche, le MLE permet de retrouver les valeurs attendues du taux de relaxation, même dans le cas

où le nombre photons est faible, avec une erreur de seulement quelques pourcents de la moyenne. La méthode des moindres carrés (LS) permet également d'ajuster correctement les courbes, donnant une erreur un peu plus élevée qu'avec le MLE. Elle n'est cependant pas réaliste pour le traitement des données, puisqu'elle attribue la même incertitude pour chaque canal, indépendamment du nombre de photons.

Pour pallier en partie le biais observé avec les méthodes de réduction du χ^2 , une possibilité est d'augmenter la largeur temporelle T des canaux en sommant sur les canaux initiaux. En revanche, une largeur trop élevée peut engendrer une perte d'information lorsque des temps courts sont présents dans la courbe de déclin, qui est parfois multiexponentielle. L'expérimentateur doit donc choisir avec soin i) la résolution temporelle, ii) le nombre de canaux total, et iii) la procédure d'ajustement en fonction du rapport signal/bruit de l'expérience, du temps de déclin de l'émetteur, et du temps d'acquisition souhaité.

La figure 2.13 présente également l'évolution de l'erreur obtenue sur la mesure de γ par 3 différentes méthodes : le MLE, le bootstrap, et les moindres carrés. La limite de Cramér-Rao est également calculée à titre comparatif. On observe que dans le cas sans bruit, seule la méthode des moindres carrés s'écarte de la limite de Cramér-Rao, tandis que la méthode du bootstrap donne le même résultat que l'écart-type obtenu par un ajustement avec le MLE. Dans le cas où un bruit est présent (et ajusté), les écarts types obtenus par le bootstrap et par le MLE coïncident mais s'écartent de la limite de Cramér-Rao. La méthode des moindres carrés donne l'incertitude la plus grande. Ces simulations montrent d'une part que le bootstrap est efficace pour estimer l'incertitude d'un taux de relaxation, et d'autre part que la méthode du MLE est la plus adaptée pour ajuster les données expérimentales.

Cas biexponentiel. La figure 2.14 présente les résultats obtenus pour un ajustement par la méthode MLE, en bon accord avec les valeurs théoriques à haute valeurs de N . On observe cependant une déviation importante de la moyenne des valeurs de γ_1 trouvées pour les faibles valeurs du nombre de photons ($N \leq 50000$), en particulier pour le cas où le bruit est un paramètre libre.

En effet, la procédure d'ajustement montre que pour certaines courbes de déclins il existe un autre jeu de paramètres pour lesquels la fonction donnée en (2.22) peut être minimisée. La moyenne statistique obtenue ne suit alors plus une distribution gaussienne (voir figure 2.14), mais comporte des valeurs de paramètres engendrant un décalage de la moyenne. En revanche, la médiane de la distribution statistique des γ_1 donne des valeurs en meilleur accord avec celles attendues pour les courbes simulées. Nous avons vérifié que cela n'était pas dû à la présence d'un minimum local dans l'espace des paramètres pour la déviance poissonienne $2I^*$.

Ainsi, bien qu'une déviation de la moyenne soit observée pour des nombres de photons inférieurs à ~ 50000 , la méthode du MLE reste la moins biaisée dans la détermination des taux de relaxation, et sera donc autant que possible celle utilisée au cours de cette thèse.

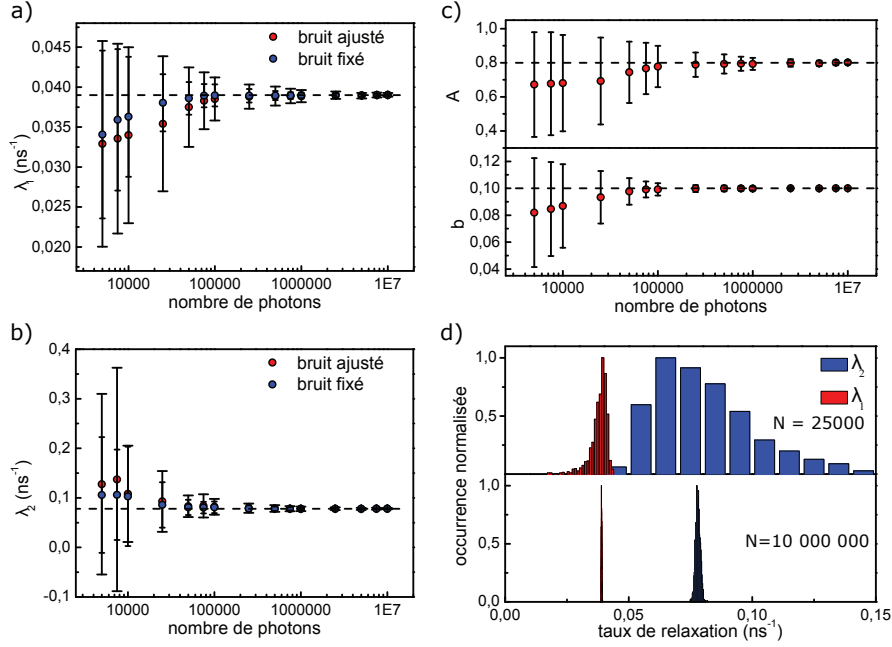


FIGURE 2.14 – Résultats d’ajustements obtenus pour des courbes biexponentielles. Représentation de l’évolution en fonction du nombre de photons total de a) la composante lente γ_1 , b) la composante rapide γ_2 , et c) de la fraction A de photons distribués dans la composante γ_1 et de la proportion de bruit b . Les valeurs théoriques sont respectivement : $\gamma_1 = 0.039 \text{ ns}^{-1}$, $\gamma_2 = 0.078 \text{ ns}^{-1}$, $A = 0.8$ et $b = 0.1$. d) Comparaison de la distribution des γ_1 et γ_2 pour $N = 25000$ photons et $N = 10^7$ photons, effectuée sur 1000 courbes de déclin simulées.

2.9.3 Application au cas de boîtes quantiques uniques

Comme mentionné au chapitre 1, la dynamique de relaxation des boîtes est influencée par la présence d’états OFF et ON. Afin de vérifier cette hypothèse sur nos émetteurs, nous avons effectué une étude en utilisant le microscope confocal construit durant la thèse. Des résultats typiques sont présentés en figure 2.15. Pour cette étude, une trace en intensité est enregistrée sur un QD525, permettant de construire différents histogrammes de déclins pour plusieurs valeurs du seuil en intensité choisi. Pour chaque valeur de seuil, des ajustements biexponentiel et monoexponentiel sont effectués par la méthode du MLE, puis on utilise le test du Log-Likelihood (voir partie 2.8.5) pour calculer la probabilité P que l’ajout d’une deuxième composante ne soit pas nécessaire.

Pour la boîte quantique sondée en figure 2.15, on observe qu’à partir d’une certaine valeur de seuil de ≈ 140 coups /50 ms, il n’est a priori pas nécessaire d’ajouter une deuxième composante pour la boîte quantique sondée, la probabilité P devenant supérieure à $\approx 5 \%$.

Les valeurs obtenus sans seuil de la composante longue d’un ajustement biexponentiel

sont en bon accord avec celles obtenues par un ajustement monoexponentiel, lorsque la méthode de seuil est utilisée. A titre d'exemple, le déclin de la boîte quantique sondée en figure 2.15 donne avec un ajustement biexponentiel les valeurs $\gamma_1 = 0.0356 \text{ ns}^{-1}$ et $\gamma_2 = 0.145 \text{ ns}^{-1}$. Un seuil en intensité à 160 coups / 50 ms, permet un ajustement monoexponentiel, et donne la valeur $\gamma_1 = 0.0359 \text{ ns}^{-1}$, soit un écart relatif de $\approx 1 \%$ entre les deux valeurs de γ_1 .

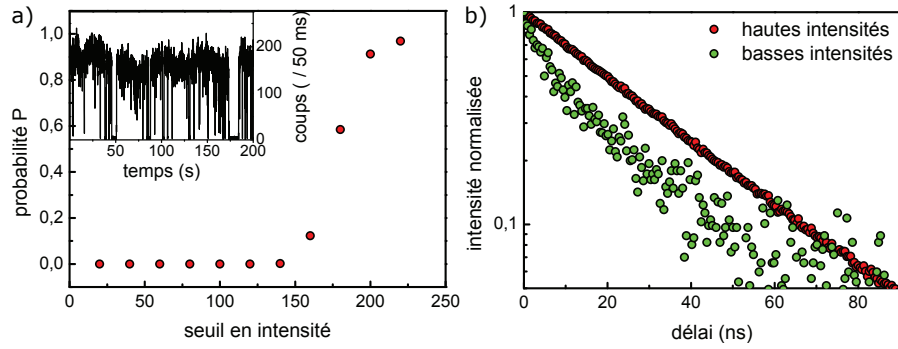


FIGURE 2.15 – a) *Insert* : portion de trace en intensité enregistrée sur un QD525, avec un temps d'intégration de 50 ms. *Figure* : probabilité P que l'ajout d'une composante exponentielle par rapport à un ajustement monoexponentiel ne donne pas lieu à une amélioration significative de l'ajustement, représentée en fonction du seuil en intensité utilisé sur la trace en intensité pour la création des courbes de déclin. On observe qu'à partir de 140 coups, les histogrammes de déclins tendent à être majoritairement monoexponentiels. b) Courbes de déclins correspondant aux photons issus des canaux ayant une intensité supérieure à 160 coups (en rouge), et des canaux ayant une intensité inférieure à 20 coups, pour un temps d'intégration de 50 ms. On observe clairement une composante courte pour les canaux de faible intensité. L'ajustement de la courbe rouge avec une fonction monoexponentielle donne la valeur $\gamma_1 = 0.0359 \text{ ns}^{-1}$, et un ajustement biexponentiel donne les valeurs $\gamma_1 = 0.0356 \text{ ns}^{-1}$, et $\gamma_2 = 0.145 \text{ ns}^{-1}$, soit une erreur sur γ_1 de l'ordre de 1%.

Le comportement monoexponentiel aux hautes valeurs de seuils est retrouvé pour plusieurs boîtes quantiques sondées, avec des valeurs de seuil plus ou moins élevées selon la boîte. Avec cette étude, on montre donc la cohérence de l'utilisation d'un ajustement biexponentiel par la méthode du MLE pour les courbes de déclins de boîtes quantiques uniques.

2.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu quelles sont les améliorations apportées par la microscopie confocale par rapport à la microscopie classique. Les différents montages de microscopie utilisés ont été présentés, avec une description approfondie pour celui construit au cours de cette thèse. Le nouveau microscope a été conçu pour l'observation de nano-émetteurs uniques, et plus particulièrement pour l'étude de leurs propriétés optiques en fonction de leur environnement diélectrique local, selon un design ultra-compact et avec

une stabilité et versatilité optimales. Un microscope à force atomique a été présenté, et couplé au microscope confocal.

Finalement, un bilan des différentes méthodes utilisées pour l'extraction des temps de vie de nano-émetteurs à partir de courbes de déclin a été effectué. Nous avons également présenté les différentes méthodes utilisées pour caractériser l'erreur sur une mesure de temps de vie, et une méthode pour déterminer le nombre de composantes nécessaire à l'ajustement d'un histogramme de déclin lors d'un traitement avec la méthode du MLE. Dans les cas biexponentiels et monoexponentiels, la méthode d'Estimation du Maximum de Vraisemblance (MLE) est celle qui risque le moins de donner des valeurs biaisées par rapport aux méthodes usuelles de réduction du χ^2 . En particulier, la courbe de déclin d'une boîte quantique unique peut être ajustée avec une fonction biexponentielle, dont la composante longue représente une bonne valeur du taux de relaxation de l'état émissif ON.

Chapitre 3

Sensibilité de boîtes quantiques colloïdales à un environnement diélectrique

3.1 Introduction

Les boîtes quantiques colloïdales sont souvent surnommées atomes artificiels, de par leur petite taille, mais aussi par les transitions énergétiques bien définies qui ont lieu lors de la recombinaison de l'exciton (voir chapitre 1). Les avantages des boîtes quantiques colloïdales décrits précédemment permettent de comprendre pourquoi leur utilisation est largement répandue au sein de la communauté scientifique. Cependant, bien que leur comportement photophysique soit proche de celui d'atomes et de certaines molécules, leur dynamique d'émission est complexe [89], et leur structure finie et leur volume bien plus élevé peuvent engendrer une reconsidération de la modélisation de leur interaction avec l'environnement par rapport au modèle simple d'un dipôle ponctuel.

Un grand avantage des boîtes quantiques est que le milieu n'influence a priori que le taux radiatif (en l'absence de réaction chimique), la structure de type cœur/coquille et les ligands permettant de s'affranchir d'une modification notable du taux non radiatif. Cette hypothèse engendre une caractérisation simplifiée de la modification du taux de relaxation par l'environnement diélectrique environnant les nanoparticules, et permet aux boîtes quantiques d'être des candidats idéals pour des applications en tant que nanosondes d'indices de réfraction.

Dans le cas de boîtes en milieu homogène, une diminution du temps de vie est observée lorsque l'indice du milieu environnant (macroscopique) augmente [95, 157], en accord avec les prédictions données par les modèles de champ local et par l'électrodynamique classique. Avant ce travail de thèse, Wuister *et al.* [157] ont publié une étude montrant l'évolution du temps de vie de boîtes quantiques de CdSe/ZnS et de CdTe dans des solvants d'indices différents, et ont déduit que seul le modèle totalement microscopique peut décrire leurs résultats expérimentaux, parmi les trois modèles décrits au chapitre 1. Plus tard cependant, Duan *et al.* ont montré que le modèle de la cavité vide est également capable de s'ajuster sur les données expérimentales [107, 158].

Peu d'études ont été effectuées en milieu homogène, et aucune n'a permis de conclure sur le choix du modèle de champ local adapté. Cela est dû notamment à une variation observée relativement faible, car étudiée sur une gamme étroite d'indices de réfraction.

Les mesures d'ensemble rendent également difficile l'extraction précise des temps de vie, dû à la multiexponentialité de la courbe de déclin d'ensemble de boîtes quantiques [66, 159], qui est parfois cachée dans le bruit poissonien de l'histogramme de déclin si le nombre de photons est faible. En milieu homogène, cette multiexponentialité est attribuée aux inhomogénéités de formes et structures des boîtes, engendrant une distribution des taux de relaxation radiatifs et non radiatifs entre les boîtes quantiques. Le temps de vie pertinent pour une analyse est alors un temps moyen, différent d'une mesure sur boîte quantique unique. Ainsi, s'il est aisé d'observer des variations *relatives* des courbes de déclin, l'extraction des taux de relaxation *absolus* caractéristiques des mesures d'ensemble est bien plus difficile.

L'étude de la dynamique de relaxation de boîtes quantiques uniques permet de s'affranchir de la moyenne d'ensemble. La plupart du temps, l'étude de l'interaction de boîtes quantiques avec des structures diélectriques ou métalliques (souvent planes) est effectuée dans le cadre de l'électrodynamique classique (voir chapitre 1) [19–21, 120, 124, 160, 161]. Bien que reposant sur des calculs exacts, cette approche est difficilement applicable pour

des systèmes diélectriques de géométrie inconnue. De plus, l'accord entre la théorie et l'expérience à courtes distances est peu exploré ou reste parfois contestable [160] (dans le cas des boîtes quantiques colloïdales).

Nous avons vu qu'au niveau fondamental, la relation entre l'indice de réfraction du milieu environnant et la probabilité de transition radiative d'un émetteur [95, 157, 162, 163] est donnée par la règle d'or de Fermi. En milieu homogène, le calcul peut être directement effectué à partir de l'indice de réfraction macroscopique dans lequel l'émetteur est plongé. Pour des émetteurs dans des milieux hétérogènes, en particulier dans des systèmes complexes de matière molle comme des cellules, la problématique est alors de savoir comment le principe général donné par la règle d'or de Fermi peut être adapté pour décrire l'évolution du taux de recombinaison radiatif des émetteurs considérés.

De plus, l'indice de réfraction a été montré comme un outil pratique pour sonder des phénomènes biochimiques complexes, comme le ciblage de molécules réceptrices [164] ou la survie de cellules [165–167], et il apparaît comme important de connaître précisément sur quelle échelle spatiale l'environnement diélectrique exerce une influence significative sur la dynamique de relaxation des boîtes pour décorréler les différents effets.

Au vu de tout cela, les questions qui se posent sont d'une part de savoir quel modèle est la plus adapté pour traiter de l'influence du milieu extérieur sur la dynamique excitonique, et d'autre part si il est pertinent de traiter une boîte quantique comme un simple émetteur point-dipôle.

Dans une première partie, nous présentons les différents aspects expérimentaux de l'étude. La seconde partie de ce chapitre reporte les mesures de taux de relaxation d'ensembles de boîtes quantiques dispersées dans des solutions d'indices de réfraction différents. L'étude est supportée par une modélisation à l'aide des modèles de champ local. Dans une troisième partie, nous traitons du cas de boîtes quantiques uniques sur des substrats d'indices différents. Des modélisations sont effectuées dans le cadre du calcul d'un indice effectif d'une part, et par l'électrodynamique classique d'autre part. Cette étude nous permet d'identifier une distance critique d'influence du milieu extérieur, en comparant les mesures à celles effectuées en solution. Enfin, nous présentons dans une dernière partie une expérience complémentaire pour sonder l'échelle spatiale d'influence d'une interface diélectrique, en modifiant localement l'environnement d'une nanocouche de boîtes quantiques.

3.2 Méthodes expérimentales

3.2.1 Préparation des solutions

Des solutions d'indices de réfraction différents sont réalisées en diluant du saccharose à différentes concentrations dans de l'eau pure. Une première solution de concentration massique de 20 % de saccharose est réalisée. La solution est ensuite placée durant plusieurs heures dans un bain-marie chauffé à 50 °C, résultant en une lente évaporation du solvant, et permettant d'augmenter graduellement la concentration massique de saccharose. En prélevant à différents stades d'évaporation du solvant une quantité de 1 mL de la solution mère, on obtient 8 solutions de saccharose d'indices de réfraction différents, allant de 1.33 à 1.46. A chacune de ces solutions, on ajoute une goutte de solution de boîtes quantiques

colloïdales de volume $V = 10 \text{ }\mu\text{L}$ à la concentration $c = 10^{-6} \text{ mol/L}$, permettant d’obtenir des concentrations finales de $c = 10^{-8} \text{ mol/L}$. Les indices de réfraction de chaque solution sont déterminés à l’aide d’un réfractomètre d’Abbe, donnant une précision de l’ordre de 0.005 unités d’indice de réfraction (UIR). Pour chaque solution d’indice déterminé, L’histogramme du temps de déclin est enregistré à l’aide du dispositif présenté à la section 2.3.

3.2.2 Préparation des dépôts sur substrats

La dynamique de relaxation de boîtes quantiques individuelles est étudiée sur 7 différents substrats, avec des indices de réfraction allant de 1.43 à 2.67, présentés dans le tableau 3.1.

En répétant les mesures de taux de relaxation sur plusieurs boîtes quantiques et pour chaque type de substrat (≈ 10 boîtes quantiques pour chaque substrat et chaque type de boîte), on obtient une valeur centrale du taux de relaxation de l’état ON, pris comme valeur moyenne des taux individuels de chaque boîte, avec comme erreur sur la mesure l’écart type empirique. Des boîtes quantiques d’intensités de luminescence différentes sont sélectionnées, afin que la mesure statistique représente le plus possible une moyenne sur l’orientation des dipôles (qui affecte l’intensité de luminescence), mais aussi sur les hétérogénéités de forme au niveau de la boîte quantique unique. La puissance d’excitation est de l’ordre de quelques Watts par cm^2 pour toutes les mesures, bien en dessous du seuil de saturation observé pour ces boîtes quantiques [144].

3.2.3 Procédure d’ajustement des courbes de déclin

A l’échelle de la boîte unique. Pour l’acquisition de l’histogramme de déclin d’une boîte unique, le temps d’acquisition est supérieur à 100 secondes afin d’avoir un nombre de photons suffisant pour obtenir un bon ajustement. Chaque boîte quantique est donc supposée avoir subi plusieurs transitions entre les états ON et OFF durant l’acquisition, engendrant la contribution des états ON et OFF dans la courbe de déclin. Cela se traduit par l’apparition d’une composante courte γ_2 (rapide) attribuée à l’état OFF et une

TABLE 3.1 – Liste des substrats utilisés, de leur dénomination, et de leur indice optique à 525 nm, l’indice optique à 655 nm étant similaire.

nom du substrat	dénomination	indice de réfraction
Fluorure de Calcium	CaF_2	1.436
Suprasil	SiO_2	1.460
Verre borosilicate	BK7	1.520
Oxyde d’Aluminium	Al_2O_3	1.772
Yttrium Aluminium Perovskite	YAP	1.950
Lanthanum dense Flint	LASF	2.030
Carbure de Silicium	SiC	2.672

composante longue γ_1 (lente) pour l'état ON (voir partie 1.2.5) ($\gamma_2 > \gamma_1$) [67, 83–86], celle d'intérêt dans cette expérience.

L'ajustement utilisé est donc biexponentiel (voir section 2.9.3 pour une preuve détaillée). Pour chaque histogramme de déclin, le bruit est fixé avant ajustement en prenant la moyenne du nombre de coups par canal sur les temps longs où la proportion de photons de luminescence est négligeable. Finalement, 3 paramètres sont utilisés pour l'ajustement, à partir de l'équation (2.27) : γ_1 , la composante de l'état ON, γ_2 la composante de l'état OFF, et A , la proportion de photons dans l'état ON.

Pour des mesures d'ensemble. Les histogrammes de déclins enregistrés pour des boîtes quantiques en solution ne présentent pas un comportement biexponentiel comme pour les boîtes quantiques uniques. Pour modéliser les histogrammes, on utilise dans cette thèse des distributions gaussiennes des taux de relaxation [84, 168] pour les états ON et OFF. La fonction d'ajustement pour le taux de comptage C_i en fonction du délai $\tau_i = iT$ relatif à l'impulsion d'excitation est considérée pour chaque canal i , avec k canaux de largeur individuelle T :

$$C_i = N \left(\frac{b}{k} + (1-b) \int_0^\infty \left[\frac{A}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-(\gamma-\gamma_1)^2 / (2\sigma_1^2)} + \frac{1-A}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} e^{-(\gamma-\gamma_2)^2 / (2\sigma_2^2)} \right] \times e^{-\gamma\tau_i} \frac{e^{\gamma T} - 1}{1 - e^{-kT\gamma}} d\gamma \right) \quad (3.1)$$

où σ_1 et σ_2 sont les écarts-types des distributions gaussiennes des taux de relaxation pour les états ON et OFF respectivement. Le facteur de pondération A représente la fraction de photons de luminescence dans la première composante. On note que dans ce cas, il ne peut être interprété comme le taux de population de l'état ON [66]. La proportion de photons b provenant d'un bruit supposé poissonien à niveau moyen constant est fixée à partir d'une expérience préliminaire. Finalement, 5 paramètres de l'équation (3.1) sont utilisés : γ_1 , σ_1 , γ_2 , σ_2 , et A .

On note que la normalisation des gaussiennes en (3.1) par $\sigma_{1,2}\sqrt{2\pi}$ entre 0 et $+\infty$ utilisée n'est pas exacte. Cependant, les valeurs obtenues pour $\sigma_{1,2}$ et $\gamma_{1,2}$ ($\gamma_{1,2} \approx 3\sigma_{1,2}$ au minimum) sont suffisamment faibles pour que l'expression (3.1) soit une très bonne approximation¹.

3.2.4 Modification de l'environnement d'un film de boîtes quantiques

Afin de modifier localement l'environnement diélectrique de boîtes quantiques, une lentille hémisphérique est déposée au-dessus d'une monocouche de QDs à haute densité

1. Une normalisation correcte peut être effectuée en remplaçant le facteur $\sigma_{1,2}\sqrt{2\pi}$ par $\sqrt{\pi/2}\sigma_{1,2}(1 + \text{erf}(\gamma_{1,2}/\sqrt{2}\sigma_{1,2}))$. Pour $\gamma_{1,2} = 3\sigma_{1,2}$, on a $\text{erf}(3/\sqrt{2}) \approx 0.997 \approx 1$, justifiant l'approximation effectuée pour la normalisation.

surfacique. Selon la position autour du centre de la lentille, l'influence du milieu extérieur est donc différente. La propreté de la lentille étant cruciale pour l'expérience, celle-ci est rincée à l'acétone, puis à l'éthanol, avant d'être séchée à l'azote. L'état de surface est également vérifié par un microscope optique binoculaire avant le dépôt de la lentille au-dessus de l'échantillon. La lentille utilisée est une lentille à immersion solide, de diamètre 2 mm, en LASF35, d'indice de réfraction de 2.03.

Le premier dispositif confocal achromatique présenté en partie 2.5 est utilisé pour réaliser l'expérience. Afin de repérer le centre de la lentille et d'effectuer une analyse autour de ce point, on éclaire l'ensemble échantillon + lentille en champ large avec le faisceau d'excitation collimaté. De ce fait, le centre est repéré par observation des anneaux de Newton formés à l'interface entre l'air et le substrat, permettant un positionnement relativement précis au centre de la lentille (voir figure 3.1).

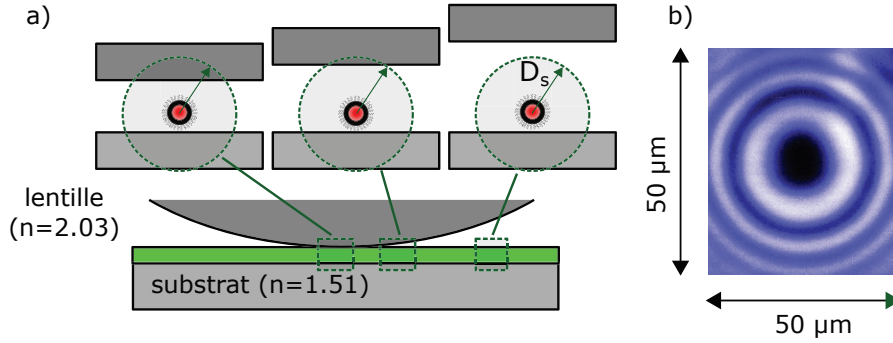


FIGURE 3.1 – Modification de l'environnement d'un film de QDs. a) Schéma de l'expérience ; le film de boîtes quantiques ressent un milieu diélectrique différent selon sa position par rapport au centre de la lentille de LASF35 posée au-dessus. b) Image typique des anneaux de Newton observés avec le faisceau d'excitation collimaté, représentant un scan de $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$, pour 200×200 pixels. La zone sombre au centre représente le centre de la lentille.

Finalement, un balayage en intensité et en temps de vie est effectué autour du centre de la lentille en mode confocal (mode T3R décrit en partie 2.6.3).

Pour chaque histogramme (dans chaque pixel), on calcule le temps moyen τ d'arrivée des photons après excitation de la manière suivante :

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^k t_i n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3.2)$$

où le bruit constant est soustrait à partir d'une expérience préliminaire, t_i représente le temps associé au canal i dans lequel n_i photons sont présents. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir donner une information sur l'évolution des courbes de déclin même quand le nombre de photons dans l'histogramme est trop faible pour effectuer un ajustement avec une fonction de plusieurs paramètres. En toute rigueur, un ajustement avec deux distributions gaussiennes serait nécessaire. Cependant, dans notre cas, la statistique et la forte multiexponentialité des courbes engendrent des valeurs erronées des

deux distributions gaussiennes, non représentatives des contributions des états ON et OFF.

3.3 Boîtes quantiques en milieu homogène

3.3.1 Résultats des taux de déclin

La figure 3.2 représente des courbes de déclin typiques obtenues pour les boîtes à 525 nm et les boîtes à 655 nm dans des solutions d'indices différents.

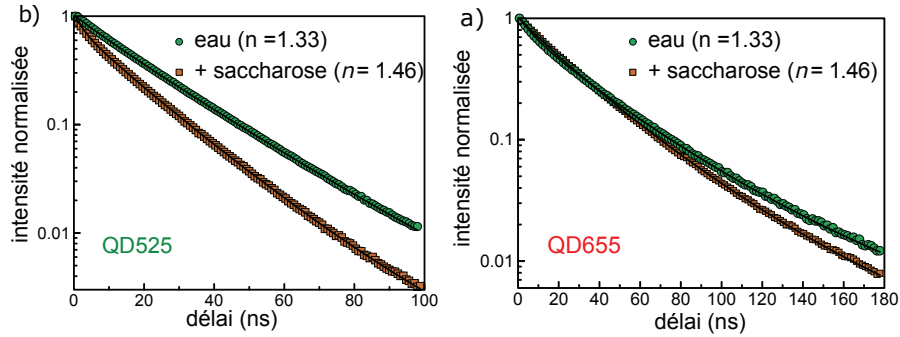


FIGURE 3.2 – Dynamique de fluorescence d'ensembles de boîtes quantiques en solution, représentée par l'intensité d'émission normalisée en fonction du temps d'arrivée des photons après l'impulsion d'excitation (délai). a) Courbes de déclin des QD525 dans de l'eau ($n = 1.33$, cercles) et dans une solution sucrée ($n = 1.46$, carrés). La courbe pleine correspond à un ajustement avec l'équation (3.1), donnant $\gamma_1 = 0.0489 \text{ ns}^{-1}$ dans l'eau et $\gamma_1 = 0.0648 \text{ ns}^{-1}$ en solution sucrée. b) Courbes de déclin des QD655 dans de l'eau ($n = 1.33$, cercles) et dans une solution sucrée ($n = 1.46$, carrés). La courbe pleine correspond à un ajustement avec l'équation (3.1), donnant $\gamma_1 = 0.0259 \text{ ns}^{-1}$ dans l'eau et $\gamma_1 = 0.0323 \text{ ns}^{-1}$ en solution sucrée.

Une variation nette de γ_1 avec l'indice de réfraction de la solution est observée, comme on peut le voir sur la figure 3.2, représentant les deux cas extrêmes d'indices de réfraction. La modification relative du taux de relaxation observée est en effet de l'ordre de $\sim 30\%$ pour un passage d'un milieu d'indice $n = 1.33$ à un milieu d'indice $n = 1.45$, pour les deux types de boîtes quantiques.

Les distributions des taux de déclin des états ON trouvées pour chaque solution ont un écart type de l'ordre de 20% pour les QD525 et de 30% pour les QD655.

Les tableaux 3.2 et 3.3 résument les valeurs obtenues par un ajustement des courbes de déclin de fluorescence pour les QD525 et les QD655, respectivement, dans de l'eau et en solutions sucrées, en utilisant l'équation (3.1).

Les valeurs mesurées en solution, c'est-à-dire en milieu homogène, vont servir de référence dans la suite de la discussion concernant l'utilisation d'un modèle d'indice effectif pour modéliser la dynamique de relaxation des QD525 et des QD655. Nous verrons qu'elles nous permettront de calculer un indice de réfraction effectif \bar{n} pour les mesures de temps de vie en milieu hétérogène.

TABLE 3.2 – Dynamique de fluorescence des QD525 dans de l'eau et des solutions de saccharose d'indices de réfraction différents ; les courbes de déclin sont ajustées avec un modèle biexponentiel dont les taux de relaxation centraux γ_1 et γ_2 présentent des distributions gaussiennes d'écarts types σ_1 et σ_2 , respectivement. A représente la proportion de photons de luminescence dans la composante γ_1 .

indice de réfraction	γ_1 [ns ⁻¹]	σ_1 [ns ⁻¹]	γ_2 [ns ⁻¹]	σ_2 [ns ⁻¹]	A (%)
1.330	$4.89 \cdot 10^{-2}$	$1.01 \cdot 10^{-2}$	$2.60 \cdot 10^{-1}$	$7.22 \cdot 10^{-3}$	99.0
1.347	$5.13 \cdot 10^{-2}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$3.05 \cdot 10^{-1}$	$5.57 \cdot 10^{-5}$	98.1
1.366	$5.31 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-1}$	$9.54 \cdot 10^{-2}$	98.1
1.371	$5.42 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$2.87 \cdot 10^{-1}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$	97.7
1.410	$5.69 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$3.27 \cdot 10^{-1}$	$9.33 \cdot 10^{-2}$	98.3
1.420	$5.92 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$3.05 \cdot 10^{-1}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	96.6
1.440	$6.15 \cdot 10^{-2}$	$1.46 \cdot 10^{-2}$	$3.07 \cdot 10^{-1}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$	95.2
1.455	$6.28 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$3.32 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	95.7
1.460	$6.48 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$3.65 \cdot 10^{-1}$	$1.61 \cdot 10^{-1}$	94.0

TABLE 3.3 – Dynamique de fluorescence des QD655 dans de l'eau et des solutions de saccharose d'indices de réfraction différents ; les courbes de déclin sont ajustées avec un modèle biexponentiel dont les taux de relaxation centraux γ_1 et γ_2 présentent des distributions gaussiennes d'écarts types σ_1 et σ_2 , respectivement. A représente la proportion de photons de luminescence dans la composante γ_1 .

indice de réfraction	γ_1 [ns ⁻¹]	σ_1 [ns ⁻¹]	γ_2 [ns ⁻¹]	σ_2 [ns ⁻¹]	A (%)
1.330	$2.59 \cdot 10^{-2}$	$8.60 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-1}$	$3.18 \cdot 10^{-2}$	98.5
1.347	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$8.70 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$	$3.88 \cdot 10^{-2}$	96.1
1.366	$2.80 \cdot 10^{-2}$	$9.50 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-1}$	$3.74 \cdot 10^{-2}$	98.2
1.371	$2.82 \cdot 10^{-2}$	$8.95 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-1}$	$2.95 \cdot 10^{-2}$	97.6
1.410	$3.03 \cdot 10^{-2}$	$1.01 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 10^{-1}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$	98.7
1.420	$3.06 \cdot 10^{-2}$	$9.63 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$3.87 \cdot 10^{-2}$	98.4
1.440	$3.22 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$	$3.83 \cdot 10^{-4}$	99.2
1.453	$3.29 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-1}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	99.4
1.455	$3.23 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-1}$	$3.01 \cdot 10^{-2}$	98.7

3.3.2 Détermination du modèle théorique $\gamma_1 = f(n)$

Nous avons vu au chapitre 1 quels sont les trois modèles de champ local principalement utilisés : la cavité virtuelle (VC), la cavité vide (EC), et le modèle totalement microscopique (FM). On rappelle les expressions du taux radiatif γ_{1r} en fonction de

l'indice effectif \bar{n} :

$$\gamma_{1r}(\bar{n}) = \begin{cases} \left(\frac{\bar{n}^2+2}{3}\right)^2 \bar{n} \gamma_{1r,vac} & \text{pour le modèle VC} \\ \left(\frac{3\bar{n}^2}{2\bar{n}^2+1}\right)^2 \bar{n} \gamma_{1r,vac} & \text{pour le modèle EC} \\ \frac{\bar{n}^2+2}{3} \gamma_{1r,vac} & \text{pour le modèle FM} \end{cases}, \quad (3.3)$$

où $\gamma_{1r,vac} = \gamma_{1r}(\bar{n} = 1)$ est le taux radiatif de l'état ON dans le vide. Nous avons appliqué les trois modèles de l'équation (3.3) sur les données des boîtes quantiques en milieu homogène (*i.e.* en solutions), utilisant comme paramètres libres le taux de relaxation dans le vide (indépendant de \bar{n} par définition), et le taux de relaxation non radiatif γ_{1nr} , supposé être indépendant de \bar{n} . L'expression utilisée pour l'ajustement prend alors la forme : $\gamma_1(\bar{n}) = \gamma_{1nr} + \gamma_{1r}(\bar{n})$. Le rendement quantique théorique de l'état ON $\eta_{1,vac}$ dans le vide peut alors être extrait sachant que : $\eta_{1,vac} = \gamma_{1r,vac} / (\gamma_{1r,vac} + \gamma_{1nr})$.

Les résultats sont présentés en figure 3.3. Les barres d'erreur sur les mesures sont obtenues avec un échantillon statistique de 75 histogrammes bootstrap. Pour les QD525, on voit clairement que les modèles EC et FM ne parviennent pas à reproduire les données expérimentales, supposant une influence trop faible de l'indice de réfraction sur le taux de relaxation, même pour un rendement quantique égal à 100%. Seul le modèle de la cavité virtuelle est capable de reproduire les données expérimentales, donnant une valeur de rendement quantique dans le vide de 0.87.

Concernant les QD655, seulement le modèle FM peut être totalement exclu. Le modèle VC donne un rendement quantique dans le vide de 0.67, tandis que l'ajustement avec le modèle EC est bloqué à une valeur de rendement quantique $\eta_{1,vac} = 1$.

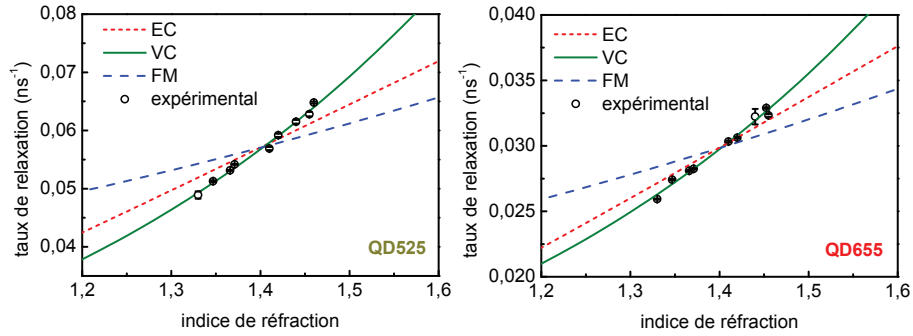


FIGURE 3.3 – Représentation de l'évolution des taux de relaxation des boîtes quantiques dans des solutions d'indices différents (ronds blancs) et ajustements théoriques (lignes) pour les QD525 et pour les QD655.

Nos valeurs de rendement quantique obtenues par le modèle de la cavité virtuelle sont en bon accord avec celles attendues pour de tels émetteurs [19, 20]. La non-adéquation du modèle totalement microscopique n'est pas surprenante, compte tenu des nombreuses critiques présentées à son sujet au chapitre 1. Au contraire, l'adéquation du modèle de la

cavité virtuelle VC est renforcée par l'accord de théories totalement microscopiques au premier et deuxième ordres [111, 112, 114, 115], par rapport au modèle EC (voir chapitre 1). Généralement, le modèle de la cavité vide est utilisé pour décrire l'évolution du temps de vie d'émetteurs dits substitutionnels, expulsant une partie de la matrice dans laquelle ils sont. Ce modèle a notamment été montré comme adéquat pour des nanoparticules de quelques nanomètres de diamètres composées d'ions terres-rares [95, 107, 158]. Par exemple, il décrit bien l'évolution de la dynamique de relaxation d'ions Ce^{3+} et de Tb^{3+} dans des cristaux de LaPO_4 [57]. Dans le cas où la cavité (dans le modèle EC) est constituée d'un matériau d'indice connu, il est parfois proposé de substituer l'indice du vide par celui du matériau.

Pour les boîtes quantiques, on pourrait donc s'attendre à ce que le modèle de la cavité vide soit le plus adapté, compte tenu de leur taille élevée par rapport à des ions ou des molécules fluorescentes. Cependant, on peut aboutir à une incohérence physique en cela que l'exciton au sein des boîtes quantiques n'a pas lieu d'exister sans sa structure. Une boîte quantique excitée n'existe que par son ensemble *exciton + cœur + coquille*, contrairement aux nanocristaux dopés, dans lesquels les émetteurs sont des ions bien définis au sein d'une matrice hôte.

Les résultats expérimentaux confirment donc l'inadéquation du modèle FM et EC, au moins pour les QD525, et seulement du FM pour les QD655. Cependant, la structure a priori plus ellipsoïdale des QD655 (selon les données fournisseurs) rend plus difficile la modélisation des résultats.

Les résultats des différents ajustements sont répertoriés dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Résultats obtenus pour l'ajustement des données expérimentales des QD525 et des QD655 en solution, avec les trois modèles de champ local VC, EC, et FM. Pour chaque ajustement, le rendement quantique de luminescence a été contraint entre 0 et 1.

Modèle	QD525		QD655	
	$\eta_{1,\text{vac}}$	$\gamma_{1r,\text{vac}} [\text{ns}^{-1}]$	$\eta_{1,\text{vac}}$	$\gamma_{1r,\text{vac}} [\text{ns}^{-1}]$
VC	0,87	0,0219	0,67	0,0101
EC	1	0,0285	1	0,0149
FM	1	0,0432	1	0,0226

3.4 Boîtes quantiques uniques en milieu hétérogène

Nous allons maintenant poursuivre l'étude en étudiant des boîtes uniques en milieux hétérogènes, déposées sur un substrat.

3.4.1 Variations des taux de déclin avec l'indice du substrat

Les valeurs moyennes obtenues des taux de relaxation des boîtes quantiques pour chaque substrat sont présentées dans le tableau 3.5. La mesure sur le substrat de LASF n'a pas pu être effectuée pour les QD655.

TABLE 3.5 – Dynamique de fluorescence des QD525 et QD655 sur des substrats d'indice différents ; les courbes de déclin sont ajustées avec un modèle biexponentiel dont les taux de relaxation sont γ_1 et γ_2 pour l'état ON et l'état OFF respectivement.

substrat	QD525		QD655	
	γ_1 [ns ⁻¹]	γ_2 [ns ⁻¹]	γ_1 [ns ⁻¹]	γ_2 [ns ⁻¹]
CaF ₂	$3.58 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$9.80 \cdot 10^{-2}$
SiO ₂	$3.69 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$	$1.91 \cdot 10^{-2}$	$7.53 \cdot 10^{-2}$
BK7	$4.10 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-1}$	$1.97 \cdot 10^{-2}$	$8.55 \cdot 10^{-2}$
Al ₂ O ₃	$4.69 \cdot 10^{-2}$	$1.11 \cdot 10^{-1}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$	$8.10 \cdot 10^{-2}$
YAP	$5.00 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-1}$	$2.43 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-1}$
LASF	$5.25 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-1}$	\emptyset	\emptyset
SiC	$8.12 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{-1}$	$3.74 \cdot 10^{-2}$	$2.54 \cdot 10^{-1}$

La figure 3.4 représente des histogrammes de déclin typiques pour les QD525 et QD655 sur différents substrats, avec les ajustements biexponentiels correspondants, où la différence de pente des histogrammes selon le substrat est clairement visible.

On observe une évolution croissante du taux de relaxation moyen avec un indice croissant du substrat, pour les deux types de boîtes quantiques. La distribution des taux de relaxation γ_1 pour les boîtes quantiques de la même espèce (QD525 ou QD655) sur le même substrat est attribuée à une distribution de tailles et de formes, et à une différence dans l'orientation du dipôle émetteur par rapport à la surface [120] (voir chapitre 1).

3.4.2 Indice effectif et distance de sensibilité

Les modèles appropriés pour décrire l'évolution des taux de relaxation en milieu homogène ont été présentés en partie 1.3.4. Nous pouvons comparer ces résultats à ceux des QDs sur substrats. On cherche à définir un modèle pour décrire l'évolution des taux de relaxation en milieu hétérogène à partir de ceux en milieu homogène. Nous avons en effet vu au chapitre 1 que le taux de relaxation de nano-émetteurs, à partir des modèles de champ local, est une fonction croissante de l'indice de réfraction environnant dans lequel il est plongé.

Une mesure en milieu hétérogène nécessite un calcul d'indice effectif. Le lecteur intéressé trouvera une présentation plus détaillée de cette théorie en annexe C, montrant les modèles généralement utilisés. Dans ce qui suit, nous verrons quelles considérations sont à faire pour calculer un indice effectif *ressenti* par un émetteur, puis nous l'appliquerons au cas des boîtes quantiques sur substrat.

Dans le cas des boîtes quantiques en milieu homogène (*i.e.* solutions), l'indice de réfraction effectif est celui de la solution, si l'on néglige la contribution du volume de la boîte quantique. Pour un émetteur en milieu hétérogène, l'idée consiste à calculer un indice de réfraction *local* par une des théories du milieu effectif (voir annexe C), qui caractérise l'influence de l'environnement sur la dynamique de relaxation de l'émetteur. Il faut également prendre en compte que tout l'environnement ne doit pas être consi-

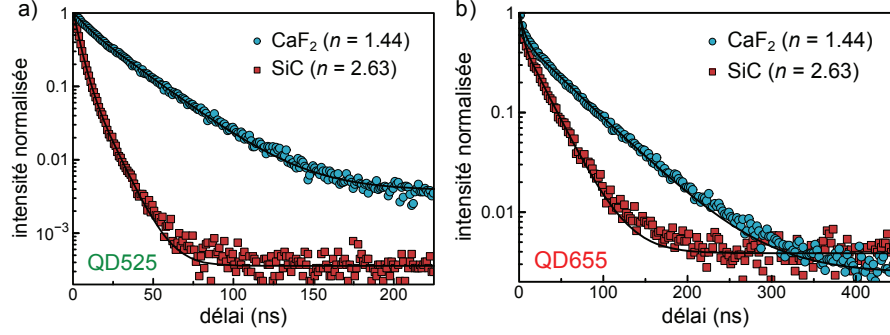


FIGURE 3.4 – Dynamique de fluorescence de boîtes quantiques individuelles sur substrat, représentée par l’émission d’intensité relative en fonction du délai entre l’arrivée des photons de luminescence et l’impulsion du laser d’excitation. a) Courbe de déclin de QD525 individuels sur un substrat de CaF₂ ($n = 1.436$, cercles), et sur un substrat de SiC ($n = 2.672$, carrés). La courbe pleine correspond à un ajustement biexponentiel, donnant les valeurs de $\gamma_1 = 0.0353 \text{ ns}^{-1}$ (CaF₂) et $\gamma_1 = 0.0989 \text{ ns}^{-1}$ (SiC), respectivement, pour ces histogrammes de déclin. b) Courbe de déclin de QD655 individuels sur un substrat de CaF₂ ($n = 1.433$, cercles), et sur un substrat de SiC ($n = 2.629$, carrés). La courbe pleine correspond à un ajustement biexponentiel, donnant les valeurs de $\gamma_1 = 0.0180 \text{ ns}^{-1}$ (CaF₂) et $\gamma_1 = 0.0367 \text{ ns}^{-1}$ (SiC), respectivement, pour ces histogrammes de déclin.

déré pour calculer l’indice effectif, mais uniquement celui qui se trouve à une distance suffisamment proche pour que les effets de polarisation du milieu influencent l’émetteur.

Pour des raisons pratiques, on introduit donc une distance caractéristique de sensibilité D_s , en dessous de laquelle l’influence totale du milieu est à considérer. Le modèle le plus simple pour la dépendance en distance est celui d’une sphère dure. Ce modèle pose une limite abrupte à la sensibilité en supposant que seules les entités diélectriques situées à l’intérieur d’une sphère de rayon critique D_s centrée sur l’émetteur contribuent uniformément au calcul de l’indice de réfraction ressenti par l’émetteur, tandis que tout ce qui se trouve au delà ne contribue pas.

Les différents matériaux dans le volume de moyennage sont pris en compte à l’aide de l’approximation du milieu effectif de Bruggeman, qui permet d’éviter la sélection parfois arbitraire d’un milieu hôte, traitant à la place chaque constituant comme étant inclus dans le milieu effectif lui-même. Le lecteur intéressé trouvera des explications plus détaillées en annexe C.

Dans le modèle de type « sphère dure », les fractions volumiques de l’air et du substrat f_{air} et f_{sub} respectivement, considérant une distance critique D_s sont données par :

$$f_{\text{sub}} = \frac{1}{4} \left(\frac{D_s - R_{QD}}{2} \right)^2 \left(3 - \frac{D_s - R_{QD}}{D_s} \right) \quad \text{et} \quad f_{\text{air}} = 1 - f_{\text{sub}} \quad (3.4)$$

Le fait de considérer une boîte quantique comme un dipôle ponctuel néglige nécessairement l’extension spatiale finie des boîtes quantiques. Il est cependant important de

prendre en compte ces effets de taille pour déterminer avec précision où le dipôle est situé par rapport à la surface. Si l'on considère que le dipôle émissif est situé exactement à l'interface entre le substrat et l'air, alors les contributions en fractions volumique des deux constituants sont les mêmes, égales à 50%. Dans ce cas, le calcul de l'indice effectif est indépendant de la distance critique de sensibilité D_s . Ce cas de figure est présenté en figure 3.5. On constate que les taux de relaxation obtenus pour les boîtes sur substrats ne correspondent pas à ceux en solution pour un indice de réfraction effectif calculé identique.

En revanche, si l'on positionne l'émetteur à une distance non nulle du substrat correspondant au rayon de la boîte quantique ($R_{\text{QD525}} \approx 6$ nm et $R_{\text{QD655}} \approx 9$ nm), on trouve une distance critique de sensibilité pour laquelle un accord expérimental entre les boîtes en milieu homogène et celles en milieu hétérogène est présent.

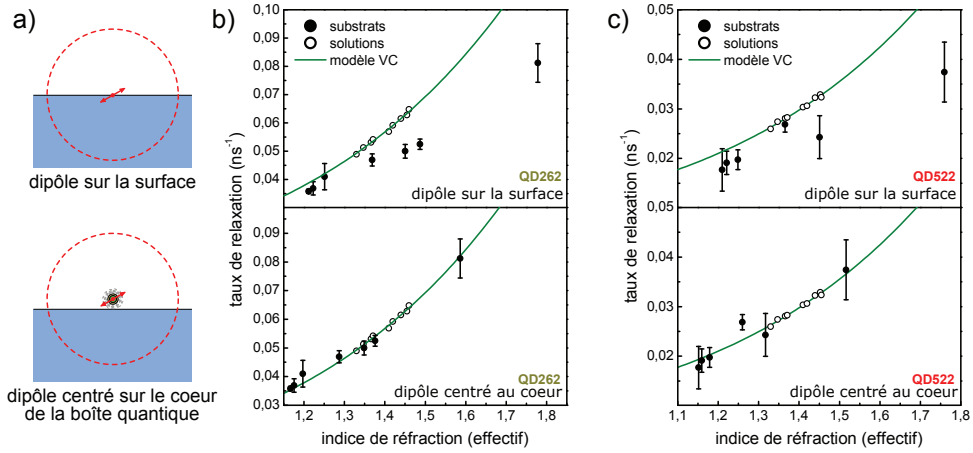


FIGURE 3.5 – Description en termes de milieu effectif de l'influence d'un milieu diélectrique sur la dynamique de relaxation de boîtes quantiques excitées optiquement. L'indice de réfraction effectif \bar{n} pour les mesures sur substrats est calculé selon la théorie du milieu effectif de Bruggeman dans un modèle de sphère dure de rayon D_s autour de l'émetteur considéré comme un dipôle ponctuel. a) Dans un modèle dipôle sur surface (en haut), le dipôle est directement sur la surface, et \bar{n} est indépendant de D_s . Dans une approche de dipôle ponctuel centré au cœur de la boîte (en bas), le dipôle émissif est positionné selon la structure de la boîte, et l'indice effectif dépend fortement du rayon de la sphère dure D_s . b) Dynamique de fluorescence des QD525 représentée en fonction de l'indice effectif des mesures sur substrats et en solution. Les barres d'erreur représentent l'écart type empirique pour les mesures sur substrats. L'indice de réfraction effectif est calculé dans l'hypothèse du dipôle sur la surface (en haut) et du dipôle centré au cœur de la boîte (en bas), avec $D_s = 44$ nm pour les QD525. La ligne pleine représente le meilleur ajustement obtenu à l'aide du modèle VC (cavité virtuelle). c) Dynamique de fluorescence des QD655, analogue à b), considérant une valeur de $D_s = 50$ nm.

Notons que dans la modélisation, on néglige la contribution volumique de la boîte elle-même (inférieure à 0.3 % pour une valeur de D_s de 44 nm). Pour les QD525 et les QD655, le calcul de la distance de sensibilité optimale est effectué en faisant coïncider le

calcul d'indice effectif des taux de relaxation sur substrats aux valeurs théoriques données par le modèle de la cavité virtuelle (VC), avec les paramètres déduits des mesures en solution (voir tableau 3.4). Le seul paramètre d'ajustement est donc D_s , et deux points sont disponibles pour une comparaison « directe » dans le cas des QD525, étant dans la gamme de variation de taux de relaxation des mesures en solution.

Les valeurs optimales trouvées pour les QD525 et les QD655 sont respectivement $D_{s,QD525} = 44 \pm 4$ nm et $D_{s,QD655} = 50 \pm 8$ nm. On rappelle ici que la valeur de D_s représente une distance définie pour le calcul d'un indice de réfraction effectif dans l'approximation sphère dure. Il ne s'agit donc pas à proprement parler d'une distance critique de *cut-off* réaliste d'un point de vue physique, mais d'une distance caractéristique à l'intérieur de laquelle l'influence du milieu est globalement comprise.

En 2008, LeBihan *et al.* ont effectué la même considération dans le but de définir cette distance critique D_s [169]. Les auteurs ont étudié l'influence de couches successives de dioxyde de titane (TiO_2) déposées sur un nanofilm d'oxyde de Gadolinium dopé par des ions luminescents Europium ($\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3$). En modifiant graduellement l'indice de réfraction effectif au-dessus des ions luminescents, des changements dans la dynamique de relaxation ont été observés jusqu'à une certaine épaisseur de TiO_2 de l'ordre de $\lambda/4$ (avec λ la longueur d'onde d'émission de l'émetteur). Dans un travail plus récent, Pillonnet *et al.* ont montré qu'une approche similaire pouvait être effectuée pour des boîtes quantiques colloïdales [170], estimant cette fois une distance critique de l'ordre de 80 nm pour des émissions centrées à 565 nm, 605 nm, et 655 nm. Ces deux résultats sont en accord avec les distances données par l'électrodynamique classique, correspondant à la fin de la zone de champ proche des émetteurs.

Nous avons cependant exploré ici une géométrie simple, permettant de définir une distance caractéristique pour le calcul d'un indice effectif. En effet, l'utilisation d'une fonction de sensibilité *lisse* de distance caractéristique D_s aurait un sens physique plus réaliste. Compte tenu de la quasi symétrie du système, le choix de la fonction de sensibilité est moins crucial que dans les expériences décrites ci-dessus.

Récemment, Zhu *et al.* [171] ont utilisé une autre approche et comparé le temps de vie de boîtes quantiques déposées sur des substrats d'indices variables, à des mesures sur les mêmes boîtes en solution. Ils ont observé qu'un accord entre les deux mesures peut être obtenu en moyennant les taux de relaxation de boîtes sur substrats selon les fractions volumiques des constituants diélectriques en introduisant un facteur de couplage exponentiel avec la distance à la surface [126]. De cette manière, l'asymétrie du milieu due à la légère surélévation de la position du dipôle à cause de la structure de la boîte (quelques nanomètres) est prise en compte. La distance caractéristique de couplage exponentielle a été trouvée de l'ordre de 40 nm, en très bon accord avec notre théorie du milieu effectif.

3.4.3 Modélisation par l'électrodynamique classique

L'idée est de modéliser l'évolution du taux de déclin d'une boîte quantique située à une distance fixe de R_{QP} nm d'une interface diélectrique, pour différents indices de substrats. Dans le cadre de l'électrodynamique classique, cette évolution est donnée exactement par l'équation (1.63).

Afin d'avoir une comparaison avec les paramètres issus des modèles de champ local,

nous comparons deux situations :

- les paramètres $\gamma_{1r,vac}$ et $\eta_{1,vac}$ sont fixés selon ceux obtenus avec un ajustement du modèle VC.
- les paramètres $\gamma_{1r,vac}$ et $\eta_{1,vac}$ sont libres.

Les paramètres d'ajustement pour les taux de relaxation totaux mesurés sont le taux radiatif dans le vide $\gamma_{1r,vac}$ et le taux non radiatif γ_{1nr} , supposé constant pour chaque substrat. L'expression prend la forme :

$$\gamma_1 = \alpha \gamma_{1r,vac} + \gamma_{1nr} \quad (3.5)$$

où α est le coefficient calculé par la formule (1.65).

Comme présenté en partie 1.3.5.5, les boîtes quantiques possèdent un dipôle dégénéré. Nos mesures statistiques sur substrats sont moyennées sur les différentes orientations possibles. On considère donc dans notre modélisation une orientation aléatoire des dipôles dégénérés. Dans ce cas, l'expression de la modification du temps de vie pour un dipôle dégénéré est identique à celle obtenue pour un dipôle linéaire. On calcule donc le facteur α de modification du temps de vie radiatif pour un dipôle ponctuel d'orientation aléatoire situé à une distance $d = R_{QD}$ de la surface.

Les ajustements, effectués pour les deux types de boîtes quantiques, sont présentés en figure 3.6, considérant une distance à l'interface de 6 nm et de 9 nm pour les QD525 et les QD655 respectivement.

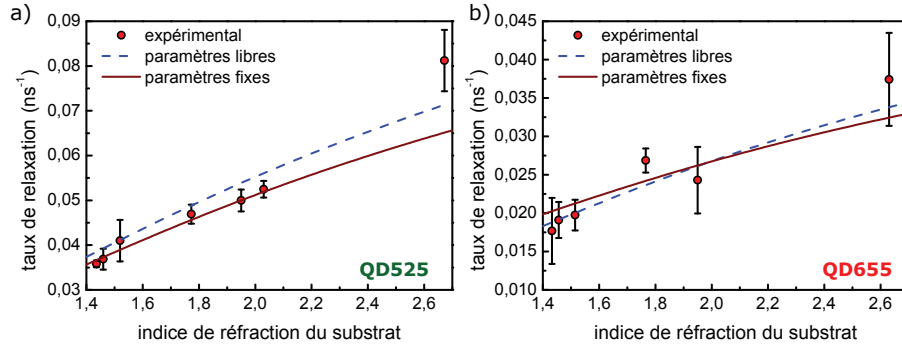


FIGURE 3.6 – Dynamique de relaxation des boîtes quantiques a) QD525 et b) QD655 sur substrats et ajustement par la théorie classique électrodynamique. La courbe bleue pointillés indique un ajustement à partir de l'équation (3.5), comprenant $\gamma_{1r,vac}$ et γ_{1nr} comme paramètres libres. La courbe pleine indique le calcul effectué directement à partir des valeurs calculées de α dans l'équation (1.66) pour chaque substrat, et introduites dans (3.5), prenant les paramètres $\gamma_{1r,vac}$ et γ_{1nr} donnés par le modèle de la cavité virtuelle. On peut voir clairement que les deux ajustements sont similaires, mais que pour l'indice élevé du SiC, la théorie classique de l'électrodynamique ne peut décrire la dynamique de relaxation.

On observe un bon accord entre les données expérimentales, et le modèle théorique utilisant les paramètres fixes donnés par le modèle de la cavité virtuelle (voir tableau 3.4). Seul le taux de relaxation des boîtes quantiques sur un substrat de SiC s'écarte du modèle. Cela montre donc que les paramètres utilisés pour le calcul d'un indice de

réfraction effectif, à partir des mesures en solution ne sont pas en désaccord avec la théorie classique dipôle-interface, au moins jusqu'à des indices de substrat de ≈ 2 .

Lorsque les paramètres d'ajustement sont laissés libres, la théorie s'écarte des points correspondant aux substrats d'indices inférieurs à celui du LASF. Pour les QD525 et les QD655, le rendement quantique est bloqué à $\eta_{1,\text{vac}} = 1$ lorsque toutes les mesures sur substrat sont considérées, montrant une limite du modèle électrodynamique dans le cadre de nos expériences.

L'équation (1.66) donnée par Lukosz permet également de calculer une distance caractéristique d'influence du milieu, considérant une décroissance exponentielle de la modification du taux de relaxation d'un émetteur avec la distance à une interface, dans la limite des faibles distances. En déterminant numériquement les valeurs de la distance caractéristique, on trouve typiquement des valeurs de 30 à 55 nm pour un émetteur émettant à 525 nm, et d'orientation aléatoire sur la surface.

On note cependant une dépendance importante avec l'indice du substrat considéré. Une amélioration du modèle simple de sphère dure pourrait prendre également en compte une dépendance avec l'indice du milieu environnant. Cependant, dans de nombreux milieux réfractifs complexes et désordonnés, les variations d'indice observées restent relativement faibles (\approx de 1.33 à 1.45 pour des cellules, par exemple), et l'approximation d'une sensibilité constante selon l'indice est donc raisonnable.

Les résultats obtenus dans cette partie renforcent donc d'une part la cohérence des valeurs obtenues par un ajustement avec le modèle de la cavité virtuelle, et d'autre part la distance caractéristique d'influence trouvée, de l'ordre de 40 à 50 nm pour les deux types de boîtes quantiques.

3.5 Boîtes quantiques en système multicouche

Afin d'évaluer le comportement du taux de relaxation de boîtes en fonction de la distance à une interface, nous avons développé une expérience permettant de sonder directement l'influence d'une interface diélectrique sur le déclin de boîtes quantiques selon la distance les séparant. Le principe a été présenté précédemment en partie 3.2.4 (voir figure 3.1). L'expérience est similaire à celle de Pillonnet *et al.* [170]. Nous explorons cependant une plus large gamme d'indices de réfraction effectifs due à la haute différence d'indices entre l'air, le substrat de verre, et la lentille, ce qui permet de s'attendre à une forte modification du taux de relaxation des boîtes quantiques.

La figure 3.7 montre une cartographie en taux de relaxation obtenue dans un plan à deux dimensions. On observe une variation globale des temps moyens d'arrivée des photons, indépendamment de la distribution en taux de relaxations et du nombre d'émetteurs présents dans chaque pixel. On calcule alors le taux moyen de relaxation γ comme $\tau = 1/\gamma$.

Les résultats pour les QD525 et les QD655 sont présentés en figure 3.7. On observe clairement une variation du taux de relaxation pour des distances de quelques micromètres autour du centre de la lentille. La tache annexe pour les QD655 est attribuée à un objet parasite situé sur la surface.

Afin d'obtenir une meilleure statistique, on sélectionne une ligne passant par le centre

de la lentille. Plusieurs balayages successifs sont ensuite effectués, puis sommés. La distance x par rapport au centre de la lentille est ensuite convertie pour chaque pixel en distance h entre le cœur des boîtes quantiques et la surface de la lentille, donnée par :

$$h \approx \frac{x^2}{2r} + d_{\text{gap}} - R_{\text{QD}} \quad (3.6)$$

où d_{gap} correspond à la largeur d'un éventuel gap d'air entre la lentille et le substrat, et R_{QD} au rayon des boîtes quantiques considérées. On considère dans notre cas que la distance entre les deux surfaces est due à la présence des boîtes quantiques, et donc égale à leur diamètre ($d_{\text{gap}} = 2R_{\text{QD}}$). On a alors : $h \approx x^2/2r + R_{\text{QD}}$.

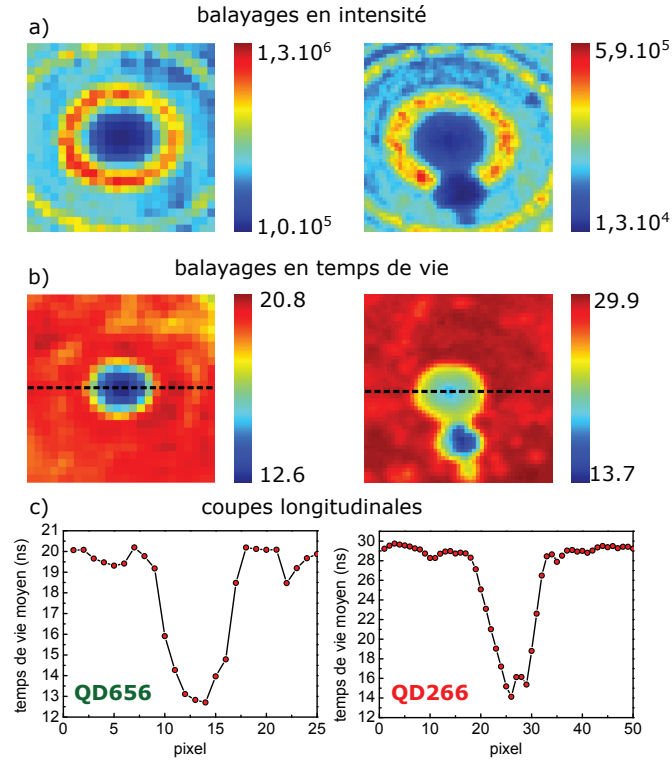


FIGURE 3.7 – Intensité et dynamique de relaxation des boîtes quantiques autour du centre de la lentille pour les QD525 (à gauche) et les QD655 (à droite). Les tailles des images sont de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. a) Image en intensité, l'échelle représente le nombre de photons total enregistré dans chaque pixel. b) Image en temps de vie correspondante à l'image en a), à partir de l'équation (3.2). L'échelle est en nanosecondes. c) Coupes correspondantes, indiquées par les traits pointillés noirs sur les figures en b). On observe clairement une variation du temps de vie moyen autour du centre de la lentille.

Les résultats sont présentés en figure 3.8. On observe clairement que l'influence de l'interface s'arrête pour des distances supérieures à 100 nm pour les deux types de boîtes quantiques, et que la plus forte variation est observée pour des distances typiques (déterminées empiriquement) inférieures à $\sim 50 - 70$ nm, correspondant à la zone de champ proche, et confirmant donc la cohérence du calcul d'un indice effectif dans l'approximation sphère dure avec un rayon de 45 à 50 nm.

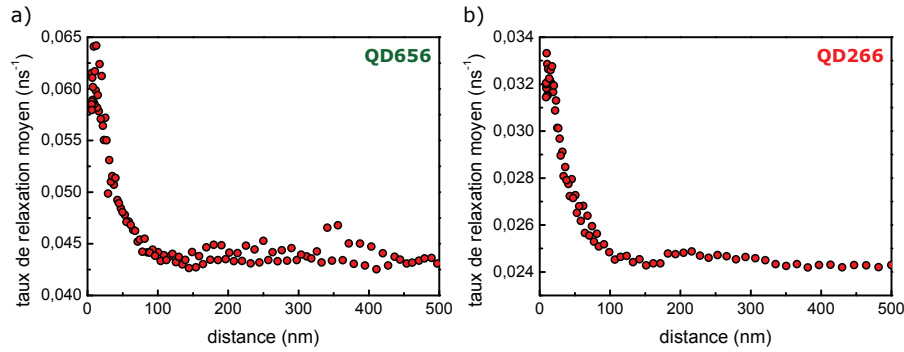


FIGURE 3.8 – Variation observée du taux de relaxation moyen calculé à partir de l'équation (3.2), en fonction de la distance entre le centre du cœur des boîtes et la surface de la lentille pour a) les QD525 et b) les QD655. On observe une variation du taux jusqu'à une distance maximale de l'ordre de 100 nm entre le cœur des boîtes quantiques et la surface de la lentille. La plus forte variation est observée pour des distances inférieures à $\sim 50 - 70$ nm.

Les résultats obtenus dans cette partie doivent cependant être considérés prudemment. D'une part, aucun ajustement n'a été effectué qui pourrait renseigner sur les valeurs absolues des taux de relaxation des états émissifs. D'autre part, le nombre exact d'émetteurs dans chaque pixel est inconnu, bien que supposé suffisant pour que les histogrammes de déclin soient représentatifs d'un ensemble de boîtes quantiques. Enfin, la présence d'une zone de contact immédiate entre la nanocouche de QD525 (ou QD655) et la lentille rend l'interprétation des résultats difficile. En effet, les variations relatives observées de taux de relaxation entre un émetteur situé loin de la lentille et un émetteur situé exactement dans la zone de contact sont trop faibles par rapport aux prédictions données par l'électrodynamique classique, pour un émetteur dans un système multicouches, et par notre modèle de calcul d'indice effectif.

La forte pression exercée par la lentille sur la nanocouche peut être une explication à la déviation observée [14, 15], et peut avoir endommagé les boîtes sondées. De plus, la valeur du gap défini en (3.6), bien que supposée égale à $2 \times R_{\text{QD}}$ reste inconnue, et peut grandement influencer la valeur des taux de relaxation.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons comparé l'évolution du taux de relaxation de boîtes quantiques en milieu hétérogène à l'évolution en milieu homogène. L'étude nous a permis

d'identifier le modèle de la cavité virtuelle comme adéquat pour une description des taux de relaxation en solution.

En utilisant les mesures en milieu homogène comme références, nous avons déterminé que la dynamique de relaxation de boîtes quantiques sur des substrats d'indices variables peut être décrite par un modèle d'indice effectif. En se basant sur les paramètres obtenus par le modèle de la cavité virtuelle, nous avons utilisé un modèle de type « sphère dure », et la théorie du milieu effectif de Bruggeman. Cela nous a permis de déterminer une distance caractéristique d'influence du milieu diélectrique de l'ordre de 44 nm pour les QD525 et de 50 nm pour les QD655, en dessous de laquelle l'influence de l'environnement est majoritairement comprise.

Ainsi, une boîte quantique ne peut être considérée comme un dipôle ponctuel sur une surface dans une description par le calcul d'un indice effectif. Dans ce cas là, la légère surélévation engendrée par sa structure finie doit être considérée.

Nos résultats ont été comparés aux prédictions théoriques basées sur des calculs d'électrodynamique classique, et un accord quantitatif a été trouvé, jusqu'à des indices de substrat de ~ 2.0 .

Enfin, une expérience a été implémentée afin de sonder des variations de temps de vie sur des ensembles de boîtes quantiques en modifiant leur environnement par le dépôt d'un objet de géométrie connue. Cela a permis de vérifier la cohérence de la distance caractéristique de sensibilité. Les mesures, bien que ne permettant pas une analyse quantitative des résultats, sont en accord avec celles sur substrats.

Chapitre 4

Encapsulation de boîtes quantiques par ablation laser pour l'étude de nano-objets uniques

4.1 Introduction

Les boîtes quantiques colloïdales présentent le grand avantage d'être plus facilement et rapidement synthétisables que des boîtes épitaxiées, en plus d'une grande luminosité et une émission étroite pouvant être ajustée sur le spectre visible, et d'une émission de photons uniques à température ambiante. Cependant, un grand nombre d'applications requièrent l'inclusion de tels émetteurs dans des matrices.

Ceci est tout particulièrement important pour l'utilisation de boîtes quantiques dans la création de diodes laser [172–175], et de lasers à bas seuils [176], nécessitant des ensembles compacts et ultra stables de boîtes quantiques encapsulées dans diverses matrices. Par exemple, dans les dispositifs émissifs à base de boîtes quantiques (QD-LED pour *QD-Light Emitting Device*) de CdSe, une couche émettrice est introduite entre deux couches de matériaux organiques, dopées p (positivement chargée) et n (négativement chargée). Un champ électrique appliqué engendre un mouvement des électrons et des trous, pouvant se recombiner au sein des boîtes quantiques par émission de photons. C'est l'électroluminescence. Sous excitation électrique, des dispositifs de QD-LED ont été créés permettant d'obtenir des couleurs hautement saturées, avec des efficacités quantiques supérieures à 10% [177]. Une difficulté pour rendre attractifs les dispositifs de QD-LEDs est de pouvoir introduire des QDs au sein de couches semi-conductrices de largeurs de bandes interdites précises, avec une taille contrôlée [173].

Les propriétés des boîtes quantiques peuvent être également grandement altérées dans le temps, que ce soit par des processus chimiques ou bien photophysiques. Les dispositifs à base de QDs doivent être stables, et une bonne passivation de la surface des films de QDs utilisés est nécessaire [178].

Aussi, l'incorporation de boîtes en matrice diélectrique peut ouvrir la porte à de nouvelles architectures optiques pour la création de dispositifs photoniques de type cavités [179] faisant intervenir des couplages plasmoniques [180], par exemple.

Finalement, la création de dispositifs électro-optiques à base de boîtes quantiques doit s'accompagner d'une maîtrise des méthodes de dépôt des matériaux complémentaires et des dépôts de boîtes quantiques selon la structure désirée, tout en garantissant des propriétés optiques optimales.

Durant les dernières années, de nombreux travaux ont été effectués afin de développer des méthodes de production de boîtes quantiques colloïdales dans des solvants organiques, permettant aux scientifiques de choisir leur solvant en fonction des applications désirées. Cela a été suivi par le développement de différentes stratégies pour la conception de films minces composés de boîtes quantiques :

- Par voie chimique, la technique la plus utilisée pour encapsuler des boîtes quantiques dans une matrice isolante est l'enduction centrifuge (spin-coating) [20, 21, 161, 181]. Elle consiste à intégrer les boîtes quantiques à une solution de polymère (*e.g.* PMMA, PVA, PPV ou PEDOT) et à déposer une goutte de cette solution sur un substrat en rotation. Bien que cette technique montre de bons résultats pour des épaisseurs de l'ordre de 50 nm, elle est peu reproductible pour des épaisseurs plus faibles de 10 nm et les matrices qui peuvent être déposées sont limitées aux polymères dans lesquelles les QDs sont solubles.
- Par synthèse hybride, les QDs sont déposés par enduction centrifuge (spin-coating)

ou par dépôt électrophorétique [182], puis encapsulés dans des matrices inorganiques déposées par différentes méthodes :

- La technique « Sol-Gel » peut être utilisée pour encapsuler les QDs [183], mais reste difficile pour des épaisseurs aussi faibles que 10 nm. De plus, des recuits à haute température sont nécessaires pour éliminer les composés organiques et obtenir des matrices inorganiques.
- La technique d'Atomic Layer Deposition (ALD) a été utilisée pour enterrer des QDs en matrice avec succès [178, 184]. Cette technique est parfaitement adaptée au dépôt reproductible de films minces. En revanche, pour obtenir des matrices de qualité, elle requiert un chauffage du substrat qui peut endommager les qualités optiques des QDs. Le temps de dépôt est également généralement très élevé, ce qui peut être un problème pour des applications futures.
- Enfin, un dépôt par épitaxie par jet moléculaire (MBE) est également une méthode adaptée aux faibles épaisseurs et permet d'obtenir des matrices monocristallines. Cependant, le substrat doit être chauffé, et le type de matériaux reste limité, car il faut un bon accord de la structure cristalline entre la matrice déposée et le substrat [185].

Nous proposons dans ce chapitre une nouvelle méthode d'encapsulation de boîtes quantiques colloïdales en matrice diélectrique solide. Nous avons opté pour une encapsulation des QDs par Dépôt par Laser Pulsé, qui sera appelé PLD (pour *Pulsed Laser Deposition* en anglais) dans la suite de cette thèse par commodité. Cette méthode possède plusieurs avantages. D'une part, c'est une méthode versatile permettant d'élaborer une large gamme de matériaux (isolants, semi-conducteurs, métaux, organiques). D'autre part, le dépôt peut être réalisé à température ambiante (préservant les propriétés des boîtes quantiques) et sous vide partiel. Enfin, la PLD permet le design de structures multicouches avec une précision nanométrique ($\sim 1 - 2$ nm) [186], et ainsi la construction d'architectures optiques complexes [187].

Notre étude est réalisée sur des boîtes quantiques semi-conductrices de CdSe/CdS synthétisées par le groupe de Dubertret, de l'ESPCI (voir partie 2.2.2). Le matériau déposé est l'Oxyde d'Yttrium qui sera dénommé Y_2O_3 . Ce matériau possède une large bande interdite, nécessaire pour conserver le confinement quantique des nanoparticules, et une ultra-faible densité de porteurs de charges. Il est de plus très versatile, pouvant croître facilement sur différents substrats.

Ce chapitre se divise en trois parties majeures. Dans un premier temps, nous décrivons le principe de la PLD, et les paramètres pouvant être ajustés. Les différents types de dépôts effectués sont présentés, ainsi que les conditions expérimentales associées. Dans une seconde partie, une caractérisation des propriétés de l' Y_2O_3 est présentée. Suite à cela, nous effectuons une caractérisation complète des propriétés optiques de boîtes quantiques encapsulées dans des matrices d' Y_2O_3 . L'étude est faite pour des dépôts homogènes et hétérogènes, permettant de sonder la survie des boîtes ainsi que la bonne évolution de leurs propriétés. On montre alors qu'il existe un jeu de paramètres expérimentaux de la PLD pour lequel les propriétés optiques des boîtes sont conservées.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous proposons un exemple d'application de notre méthode. En encapsulant des boîtes quantiques dans une couche mince déposée par PLD, nous montrons qu'il est possible de modifier localement leur environnement,

de manière contrôlée et réversible, à l'aide d'une pointe AFM fonctionnalisée.

4.2 Méthodes expérimentales

Le principe de la PLD est le suivant : un faisceau laser pulsé intense passe par la fenêtre optique d'une chambre à vide et est focalisé sur une cible solide. L'énergie est partiellement absorbée et si la densité d'énergie (fluence) est supérieure au seuil de claquage du matériau, l'interaction laser-matériau résulte en la création d'un plasma constitué d'espèces partiellement ionisées. Un substrat est placé face à la cible à une certaine distance de celle-ci, permettant la condensation du plasma, suivi de la nucléation et de la croissance du film.

L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des films de haute densité, avec une stœchiométrie contrôlée, et sans contamination extérieure.

4.2.1 Principe du Dépôt par Laser Pulsé (PLD)

La synthèse des nanoparticules et la formation de films nanostructurés par PLD nécessitent une bonne connaissance des processus d'interaction laser-matière et de ceux qui en découlent. On distingue généralement quatre étapes successives dans le dépôt par ablation laser, détaillées dans plusieurs ouvrages scientifiques [188, 189] :

- l'interaction laser-cible conduisant à la vaporisation du matériau.
- la désorption initiale décrivant la formation du panache ; cette étape est concentrée dans une zone au-dessus de la surface de la cible, proche de celle-ci, dans laquelle un équilibre (ou thermalisation) se produit du fait des collisions nombreuses entre les particules.
- l'expansion du panache permettant le transfert de la matière de la cible jusqu'au substrat.
- la croissance du film.

Chaque étape joue un rôle très important et doit donc être contrôlée par l'expérimentateur autant que possible. Tous les processus impliqués dans le dépôt par ablation laser sont directement reliés aux paramètres expérimentaux tels que les propriétés de la cible, les conditions d'irradiation (longueur d'onde, durée de l'impulsion laser, fluence), la pression et la nature du gaz environnant, la position du substrat ou encore sa température. Comme on peut le constater, bien que relativement simple à mettre en œuvre, cette technique regroupe de nombreux phénomènes qui se superposent et/ou se succèdent. Par la suite, nous allons chercher à donner quelques éléments de compréhension des processus menant à la croissance du matériau sur le substrat.

– Interaction entre le laser et la cible.

Lorsque le laser arrive sur le matériau, celui-ci absorbe l'énergie, et il y a alors redistribution de cette énergie par couplage électrons-phonons au sein de la matrice. À l'échelle nanoseconde, correspondant à la durée de l'impulsion dans nos expériences, le temps de thermalisation est assez court pour être considéré comme immédiat sur la durée de l'impulsion. L'absorption se caractérise, pour un matériau homogène, par le coefficient d'absorption linéaire $\alpha(\lambda)$. Celui-ci dépend du maté-

riau et de la partie imaginaire de l'indice de réfraction (multipliée par -1) η_2 à la longueur d'onde λ du laser :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\eta_2}{\lambda} \quad (4.1)$$

Le coefficient d'absorption définit directement la pénétration optique du laser au sein du matériau $\delta_{\text{abs}} = \alpha^{-1}$. On précise que la quantité d'énergie absorbée est d'autant plus grande que l'intensité du laser est élevée. La redistribution d'énergie après absorption se caractérise par la longueur de diffusion thermique L_{th} :

$$L_{\text{th}} = \sqrt{2\chi\tau} \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{K_{\text{th}}}{\rho C_v} \quad (4.2)$$

où τ est la durée de l'impulsion laser, χ est la diffusivité thermique du matériau, K_{th} sa conductivité thermique, ρ sa densité, et C_v sa capacité calorifique massique. Plus le matériau est bon conducteur thermique, plus la chaleur sera diffusée loin dans le matériau, donc plus le temps de chauffage local doit être élevé, à absorption égale. De même, si C_v augmente, alors plus d'énergie est nécessaire pour chauffer le matériau, rendant la longueur de pénétration moins élevée. En pratique, il est plus facile de vaporiser un matériau si la chaleur ne diffuse pas et reste concentrée sur une zone spatiale faible. L'ablation d'un matériau dépend donc de plusieurs paramètres : du laser (longueur d'onde, intensité, et durée d'impulsion), et du matériau (longueur de diffusion thermique, pénétration optique). Si un de ces paramètres varie, les propriétés du dépôt peuvent changer considérablement.

– **Désorption et formation du panache.**

Lorsque les conditions sont réunies pour apporter une énergie suffisante au matériau, des électrons et des atomes proches de la surface sont éjectés. La couche de matière confinée ainsi créée n'existe que lors de la durée de l'impulsion, et son épaisseur est de l'ordre de la longueur de pénétration optique. Si le taux d'élévation de température est suffisamment grand par rapport au taux de diffusion thermique de la cible, la couche formée va se vaporiser. A haute température, la vaporisation s'effectue au même moment pour tous les éléments de la couche, sur un temps typique de quelques nanosecondes, généralement plus court que la durée des impulsions.

– **Expansion du plasma.**

L'apport d'énergie permet ensuite d'ioniser les particules présentes dans le panache, engendrant la formation du plasma. Celui-ci subit une expansion adiabatique en forme de « plume » (voir figure 4.1), d'où le nom qui lui est souvent attribué, sur un temps typique de quelques microsecondes. La présence d'une atmosphère lors de la création du plasma permet alors de confiner plus ou moins celui-ci.

– **Croissance du film.**

La PLD permet d'obtenir un fort taux de dépôt instantané (le taux d'évaporation peut atteindre 10^{22} atomes/cm²), avec une énergie élevée des particules, de l'ordre de 1 à 100 eV au moment du dépôt. Le dépôt sur le substrat dépendra de sa température et de ses propriétés physico-chimiques, du taux de dépôt, des paramètres

du laser, et des paramètres du plasma. La croissance du film sera très différente selon le régime d'énergie cinétique retenu [190].

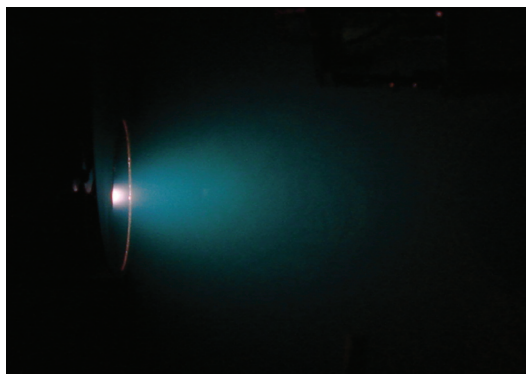


FIGURE 4.1 – Photo de la plume du plasma prise dans l'enceinte de la PLD au sein du laboratoire.

4.2.2 Description du dispositif

Un schéma récapitulatif est présenté en figure 4.2.

Le laser utilisé ici est un laser excimère à Fluorure d'Argon (ArF). Le principe consiste à mélanger deux gaz : le fluor et l'argon. En appliquant une décharge électrique (haute tension) au sein de la cavité, on forme alors le complexe excité ArF^* , qui retourne à l'état fondamental en émettant un photon de longueur d'onde $\lambda = 193 \text{ nm}$ ultraviolette. Suite à cela, l'état fondamental du complexe n'étant pas stable, il se dissocie à nouveau pour reformer des particules d'argon et de fluor dissociées. Le laser est pulsé, permettant d'obtenir les hautes puissances nécessaires à l'ablation des matériaux. Le temps moyen d'une impulsion est dans notre cas de 17 ns, pour des énergies moyennes de 100 à 150 mJ par impulsion en sortie de laser. Juste avant la fenêtre d'entrée dans l'enceinte, les pertes sont de l'ordre de 50 %.

Le faisceau laser sortant est réfléchi sur un miroir UV, puis envoyé à l'intérieur de l'enceinte. Une lentille de focale $f = 365 \text{ mm}$ est utilisée pour focaliser le faisceau sur la cible, celui-ci formant un angle de 45° avec le plan de la cible. Généralement, le point focal est situé à une distance significative du centre de la cible mise en rotation. Cela permet d'avoir une ablation homogène et un dépôt de meilleure qualité en creusant moins la cible. De la même manière, un dépôt plus homogène est assuré par une rotation de l'échantillon pendant le dépôt.

L'échantillon est fixé sur une platine de translation dans les trois directions de l'espace. Ainsi, l'expérimentateur peut ajuster la position de l'échantillon selon le dépôt souhaité, et notamment contrôler la distance cible-échantillon qui joue un rôle important sur les conditions de dépôt. Une image typique de la forme du plasma obtenu est présentée en figure 4.1, montrant que sa forme varie fortement avec la distance à la cible. Plusieurs fenêtres permettent de visualiser en temps réel la forme du plasma et la position du point focal sur la cible.

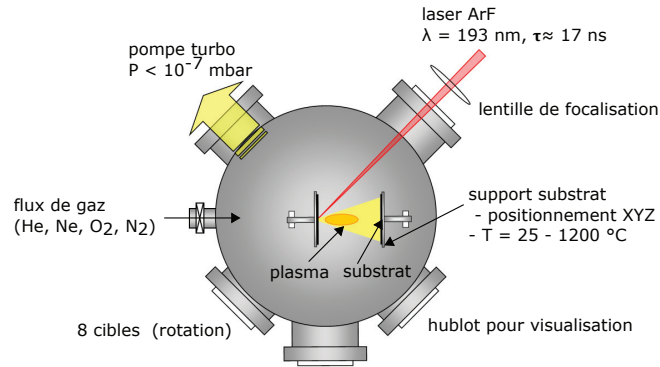


FIGURE 4.2 – Schéma récapitulatif du montage expérimental pour le dépôt par laser pulsé (PLD).

La pression minimale pouvant être obtenue à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 10^{-7} mbar, à l'aide d'une pompe turbo. L'enceinte est directement reliée à des bouteilles de gaz, permettant de contrôler la pression en jouant sur le débit du gaz choisi.

Le porte-cible est constitué de 8 cibles pouvant être sélectionnées selon le dépôt choisi. Des dépôts successifs de matériaux différents peuvent ainsi être réalisés sans sortir l'échantillon de l'enceinte. Finalement, une platine chauffante située sous le substrat permet de chauffer l'échantillon lors du dépôt si besoin.

4.2.3 Paramètres expérimentaux et types de dépôts

Nous avons vu quels sont les paramètres de dépôt susceptibles de modifier les caractéristiques du film déposé : l'énergie du laser, la distance entre la cible et le substrat, et la pression de gaz dans l'enceinte [190]. L'énergie du laser est fixée à une énergie d'impulsion constante de $E = 2.6$ mJ (mesurée par le puissance-mètre juste avant la fenêtre d'entrée du faisceau dans l'enceinte) pour tous les échantillons, correspondant à une fluence de l'ordre de 2 à 3 J/cm². Le taux de répétition est de 10 Hz. La distance entre la cible et le substrat étant limitée par le pas de vis, elle est fixée à $D = 5$ cm. Nous avons donc choisi comme paramètre ajustable la pression en oxygène dans l'enceinte. Pour chaque dépôt, les mesures d'épaisseur et d'indice de réfraction sont faites par spectroscopie des lignes noires, dénommée spectroscopie M-lines, et expliquée en annexe B. Cette technique est particulièrement utile pour étalonner la vitesse de croissance du film en fonction des paramètres de la PLD. Plusieurs types d'échantillons sont créés à différentes pressions, et avec des temps de dépôts variables. Les différentes structures sont résumées en figure 4.3.

Structure 1 : échantillons d'étalonnage. Le but est d'obtenir des structures suffisamment épaisses pour déterminer l'indice de réfraction et la vitesse de croissance du film en fonction de la pression. 7 échantillons d'étalonnage sont créés, aux pressions d'oxygène

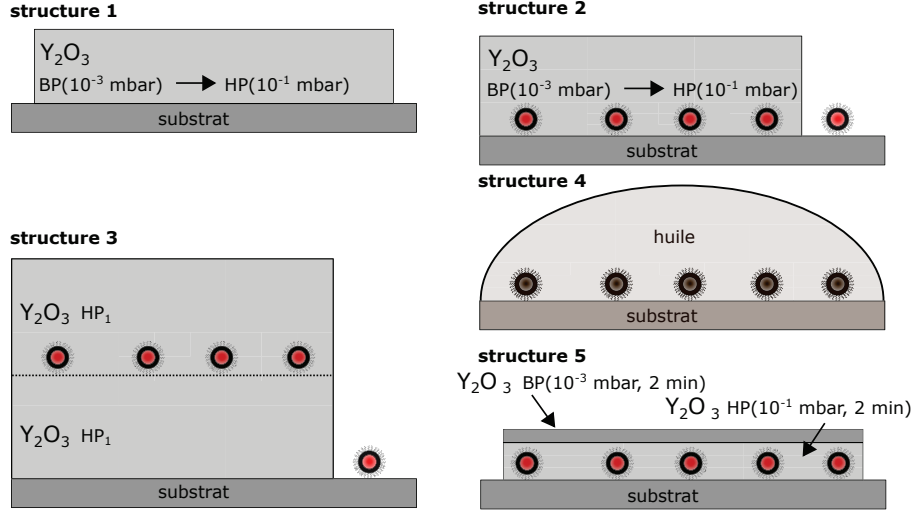


FIGURE 4.3 – Représentation schématique des différentes structures élaborées avec le dispositif de PLD. HP signifie Haute Pression ($\sim 10^{-1}$ mbar) tandis que BP signifie Basse Pression ($\sim 10^{-3}$ mbar).

de 10^{-3} mbar, 10^{-2} mbar, $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $6.25 \cdot 10^{-2}$ mbar, $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, et 10^{-1} mbar, avec des temps de dépôts allant de 1h15min à 3h30min.

Structure 2 : recouvrement de boîtes quantiques. L'objectif, avec ces structures, est de déterminer la pression seuil en oxygène pour l'observation optique des QDs, et de pouvoir comparer non seulement l'efficacité quantique, mais aussi la proportion de boîtes survivantes. On réalise pour cela 8 échantillons différents. Une goutte de solution diluée de QDs est centrifugée sur un substrat (voir section 2.2.2) de manière à observer typiquement plusieurs dizaines de boîtes quantiques uniques par balayage en microscopie confocale de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Suite à cela, de l' Y_2O_3 est déposé pendant 15 minutes par dessus les boîtes quantiques, à 8 pressions différentes pour chaque échantillon, allant de 10^{-3} mbar à 10^{-1} mbar. Les 15 minutes de dépôt permettent d'obtenir des couches de l'ordre de 50 à 100 nm d'épaisseur au-dessus des boîtes quantiques, selon la pression en oxygène utilisée.

Structure 3 : boîtes en matrice homogène. L'objectif avec ces échantillons est d'étudier les propriétés optiques de boîtes en matrice d' Y_2O_3 homogène, et de les comparer aux valeurs hors matrice. Deux échantillons, aux pressions en oxygène dans l'enceinte de $P_1 = 7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar et $P_2 = 10^{-1}$ mbar sont réalisés. On dépose une première couche directement sur un substrat de BK7 pendant 55 minutes à P_1 , donnant une épaisseur de ≈ 355 nm. Ensuite, des boîtes quantiques sont déposées sur le film par enduction centrifuge. Un deuxième dépôt d' Y_2O_3 de 33 minutes, donnant 217 nm d'épaisseur de film est ensuite effectué (à P_1 également) pour recouvrir les boîtes. Le deuxième échantillon est

réalisé d'une manière similaire, à P_2 , donnant des épaisseurs des couches inférieure et supérieure de toutes deux 285 nm. Cela permet finalement d'obtenir des boîtes quantiques encapsulées dans des milieux homogènes, complètement recouvertes.

Structure 4 : échantillon de référence. Afin d'obtenir une comparaison quantitative par rapport à des mesures hors matrice, on étudie un échantillon de référence pour lequel des boîtes sur un substrat de verre sont recouvertes d'une goutte d'huile à immersion d'indice $n = 1.517$.

Structure 5 : film protecteur. Pour protéger les boîtes quantiques, une couche à basse pression est déposée pendant un temps court, recouverte d'une couche solide à haute pression, déposée également pendant un temps court ($t \approx 2$ min).

4.2.4 Etude de la luminescence des boîtes : protocole expérimental

Toutes les expériences optiques sont effectuées avec le nouveau microscope construit durant cette thèse, et décrit en partie 2.6.

Analyse des cartographies de luminescence. Les images confocales des échantillons de structure 2 sont faites à la même puissance d'excitation continue à 475 nm. On défocalise le faisceau pour permettre une excitation en champ large. De cette manière, on s'affranchit des problèmes de désalignement entre l'excitation et la détection d'un échantillon à un autre. Ainsi, une faible variation de la position du faisceau excitateur par rapport au spot de détection d'un échantillon à l'autre n'a pas d'influence majeure sur l'intensité d'excitation. Par cette méthode, il est de plus possible de connaître exactement l'intensité d'excitation en mesurant la puissance du faisceau directement au-dessus de l'échantillon. Cette mesure est effectuée en déterminant la surface éclairée à l'aide d'un échantillon très concentré en boîtes quantiques. La visualisation à la caméra CCD, connaissant le grandissement du microscope, permet alors de déduire la surface éclairée. Pour tous nos échantillons, nous utilisons une puissance d'excitation de $P = 160$ μ W, pour une surface éclairée de ~ 400 μ m², soit une intensité d'excitation de $I \approx 40$ W/cm², permettant d'illuminer pendant plusieurs dizaines de minutes l'échantillon sans pour autant observer un photoblanchiment des boîtes.

La densité surfacique de boîtes quantiques à l'intérieur et hors du dépôt est comparée pour chaque échantillon. Pour cela, on effectue 2 balayages en intensité de 20×20 microns, par 200×200 pixels dans chacune des deux zones, avec un temps d'intégration de 10 ms par pixel.

Un programme développé au sein du laboratoire sous Mathematica est finalement utilisé pour le comptage du nombre de spots lumineux sur les balayages en intensité, et pour la détermination de l'intensité moyenne par spot lumineux (sachant que lorsqu'aucun spot n'est détecté, la luminescence est fixée à 0).

Acquisition des déclin et des spectres. Pour les échantillons des structures 3 et 4, on effectue des balayages confocaux en luminescence avec la diode pulsée picoseconde à 444 nm présentée au chapitre 2. Afin d’acquérir simultanément l’histogramme de déclin, la trace en intensité et le spectre d’émission, un miroir semi-réfléchissant est placé avant la fibre de la détection, permettant d’envoyer $\approx 50\%$ du signal dans une fibre multimode reliée au spectromètre, et de laisser passer 50% pour la détection sur l’APD.

Environ 30 boîtes quantiques uniques sont sélectionnées pour chaque échantillon, afin d’acquérir une statistique suffisante. Dans le cas de l’échantillon de référence, les mesures sont faites deux fois sur les mêmes boîtes, avant et après l’ajout d’huile. L’intérêt de comparer les mesures à des QDs sur du BK7 est que dans ce dernier cas, l’indice effectif ressenti par les boîtes est de l’ordre de $n \sim 1.20$, plus faible que pour les autres échantillons, et donne ainsi une seconde base de comparaison.

Une faible luminescence de la matrice est observée aux temps courts. Afin d’extraire la composante de déclin de l’état ON, celle d’intérêt ici, l’amplitude du bruit de la matrice est fixée comme paramètre d’ajustement, après détermination du bruit par une courbe multiexponentielle à 3 composantes. La méthode de seuil en intensité présentée aux précédents chapitres est utilisé afin d’éliminer au maximum les photons provenant de canaux correspondant principalement à des états OFF des boîtes quantiques. On a alors 2 paramètres d’ajustement pour les courbes de déclin (par la méthode du MLE) : le taux de relaxation de l’état ON γ_1 , et la proportion de photons dans le signal de la matrice a .

Enfin, pour chaque acquisition de spectre, on détermine le bruit à partir d’une mesure préliminaire, en positionnant le piezoélectrique à un endroit sur l’échantillon sans boîte quantique. La position du maximum d’émission est trouvée en effectuant un ajustement avec une fonction gaussienne.

4.3 Etude de la croissance de l’oxyde d’yttrium Y_2O_3

L’Oxyde d’Yttrium Y_2O_3 est choisi pour sa versatilité et la bonne maîtrise de ses paramètres de dépôts au sein du laboratoire [187]. Il est également stable à l’air libre. Nous présentons donc dans cette partie la caractérisation effectuée de ce matériau.

4.3.1 Mesure d’indice de réfraction par spectroscopie M-lines

Les résultats de mesures d’indices sont représentés en figure 4.4, à partir des échantillons effectués selon la structure 1 (voir partie 4.2.3).

On observe que l’indice varie peu lorsque la pression en oxygène passe de 10^{-3} à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. En revanche, une chute de l’indice est observée pour des pressions supérieures. Pour une pression de 10^{-1} mbar, l’indice de réfraction du film est inférieur à celui du substrat. La mesure M-lines pour cet échantillon est donc faite en analysant les modes de fuites.

Nous attribuons la chute de l’indice de réfraction à une augmentation de la porosité du matériau due notamment à une agrégation des particules au cours de la propagation dans l’enceinte [190]. En effet, lorsque la pression en oxygène augmente, le plasma est plus confiné, entraînant un plus grand nombre de collisions entre les particules. Cela peut

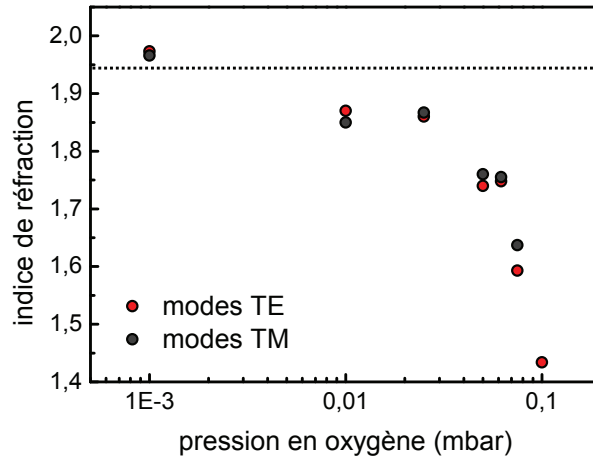


FIGURE 4.4 – Evolution de l'indice de réfraction mesuré par spectroscopie M-lines (présentée en annexe B) des films d' Y_2O_3 en fonction de la pression en oxygène dans l'enceinte. La ligne en pointillés indique la référence du massif.

résulter en la formation de particules de tailles nanométriques, dont l'organisation et la diffusion à la surface du substrat sont différentes des films déposés à pression faible.

L'étalonnage en vitesse de croissance du film (en nm/min) en fonction de la pression en oxygène dans l'enceinte est présenté en figure 4.5. Celui-ci est obtenu en comparant l'épaisseur du film par rapport au temps de dépôt. Cette étape est cruciale pour la création de films minces pour lesquels les mesures par M-lines ne peuvent avoir lieu¹.

La quantité de matière arrachée de la cible étant censée rester similaire à énergie du laser constante, on calcule selon le modèle du milieu effectif de Bruggeman (voir section C) les fractions volumiques d'air et d' Y_2O_3 effectives au sein d'un film. En considérant que la fraction volumique d'air au sein du film est nulle pour une pression $P = 10^{-3}$ mbar, on obtient l'épaisseur du film déposé en nm/min en fonction de l'indice effectif du film. On observe que les données expérimentales suivent la tendance proposée par le modèle simple introduit.

Ces mesures serviront par la suite à la création de films minces allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

4.3.2 Mesure de rugosité par AFM

Les mesures de rugosité de surface sont faites par Microscopie à Force Atomique (AFM). Le mode contact intermittent est utilisé, sur les structures de type 2 (voir partie 4.2.3). Les résultats sont présentés en figure 4.6. La rugosité est calculée en prenant l'écart type par rapport à la moyenne des hauteurs attribuées à chaque pixel, et les barres

1. La mesure d'indice de réfraction ou d'épaisseur par spectroscopie M-lines est rendue difficile i) lorsque les indices du film (à mesurer) et du substrat sont proches et/ou ii) lorsque l'épaisseur est trop faible, typiquement inférieure à ~ 100 nm, selon l'indice du film. C'est pourquoi des temps de dépôts élevés pour des échantillons d'étalonnage sont nécessaires.

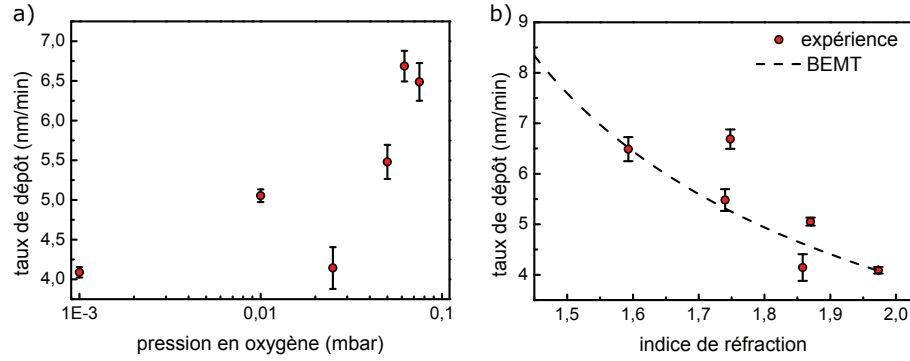


FIGURE 4.5 – a) Evolution du taux de dépôt mesuré en fonction de la pression en oxygène dans l'enceinte de la PLD, et b) en fonction de l'indice de réfraction mesuré par spectroscopie M-lines. Un bon accord avec un modèle simple de milieu effectif est trouvé, montrant la cohérence de l'évolution du taux de dépôt observé. « BEMT » signifie Bruggeman Effective Medium Theory.

d'erreur représentent l'écart type empirique obtenu à partir des différents balayages sur le même échantillon.

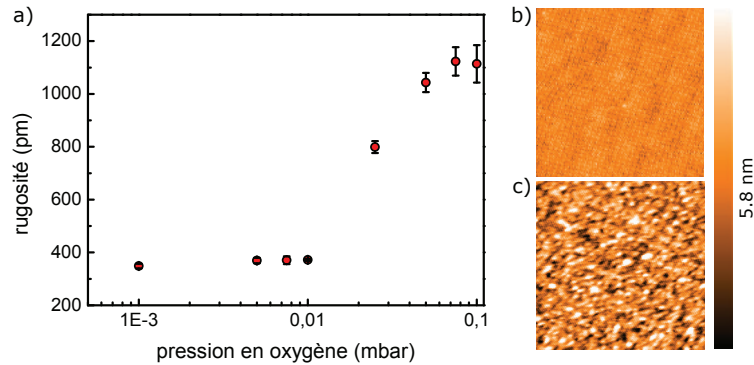


FIGURE 4.6 – a) Evolution de la rugosité (en pm) représentée en fonction de la pression d'oxygène dans l'enceinte de la PLD. b) Image de la topographie de surface obtenue par AFM sur un film déposé à 10⁻³ mbar en pression d'oxygène. c) Image de la topographie de surface obtenue par AFM sur un film déposé à 10⁻¹ mbar en pression d'oxygène. La largeur des deux balayages en b) et c) est de 2 × 2 microns, et la résolution est de 256 × 256 pixels, pour une fréquence de balayage de 2 Hz.

Une augmentation de la rugosité est observée pour des pressions supérieures à $\approx 10^{-2}$ mbar, passant de ~ 350 pm à 10⁻³ mbar à ~ 1300 pm à 10⁻¹ mbar, en concordance avec la chute d'indice de réfraction. La rugosité reste tout de même faible par rapport à la taille des boîtes quantiques, et n'est donc pas supposée être un problème pour leur encapsulation.

Le tableau 4.1 récapitule les différents résultats obtenus en indice de réfraction, rugosité, et vitesse de dépôt pour les différentes pressions.

TABLE 4.1 – Bilan des résultats de la caractérisation des films d' Y_2O_3 obtenus. La vitesse de dépôt V_{dep} et l'indice de réfraction (mode TE) sont issus des structures 1, déterminés par spectroscopie M-lines. La rugosité est déterminée par AFM sur les structures 2.

pression [mbar]	indice de réfraction (TE)	V_{dep} [nm/min]	rugosité [pm]
10^{-3}	1.97	4.1	348
10^{-2}	1.87	5.1	372
$2.5 \cdot 10^{-2}$	1.86	4.2	799
$5 \cdot 10^{-2}$	1.74	5.5	1043
$7.5 \cdot 10^{-2}$	1.59	6.5	1123
10^{-1}	1,43	\emptyset	1114

4.4 Etude de l'encapsulation des boîtes de CdSe/CdS

La caractérisation du matériau a été effectuée. Cette partie a pour but de présenter les résultats obtenus concernant l'encapsulation de boîtes quantiques colloïdales de CdSe/CdS dans l' Y_2O_3 . Une première étude est présentée pour l'observation de la pression seuil pour la visualisation des QDs par microscopie. Nous caractérisons ensuite les propriétés optiques (longueur d'onde et taux de relaxation) des boîtes quantiques dans des milieux homogènes, afin de vérifier leur bonne conservation.

4.4.1 Pression seuil

La détermination du seuil de pression est faite en examinant en microscopie confocale les échantillons élaborés selon la structure 2 décrite en 4.2.3.

Des images caractéristiques en luminescence sont présentées en figure 4.7 pour 4 pressions en oxygène différentes. Aucune luminescence de boîte quantique n'est observée pour des pressions inférieures à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Aux pressions supérieures, on observe la présence de spots lumineux correspondant aux boîtes quantiques centrifugées avant le dépôt.

La densité surfacique relative de boîtes ainsi que l'intensité moyenne sont représentées en figure 4.8. On constate qu'à partir d'une pression de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, la densité surfacique de boîtes quantiques à l'intérieur du dépôt devient similaire à celle obtenue hors du dépôt. En revanche, l'efficacité quantique des boîtes encapsulées ne reste comparable à celles non-recouvertes que pour une pression en oxygène minimale utilisée de $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar. La pression seuil constatée pour la conservation de la luminescence des boîtes quantiques est donc de $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

On suppose que la présence d'une pression seuil correspond à une énergie cinétique seuil des particules présentes dans le plasma et se déposant par dessus les boîtes. L'énergie cinétique varie grandement avec la pression [190] en oxygène dans l'enceinte. L'arrivée de

particules hautement énergétiques peut soit éjecter les boîtes quantiques centrifugées, soit dégrader considérablement la qualité de surface des boîtes, et engendrer ainsi l'ouverture de canaux non radiatifs. La conservation de la densité surfacique relative à une valeur de ~ 1 pour les hautes pressions permet de renforcer l'hypothèse que la survie des boîtes n'est pas due à leur présence dans des pores de la matrices. En effet, on supposerait dans ce cas qu'une fraction non négligeable des boîtes sondées serait détruite, tandis que les propriétés de luminescence de l'autre fraction seraient totalement conservées.

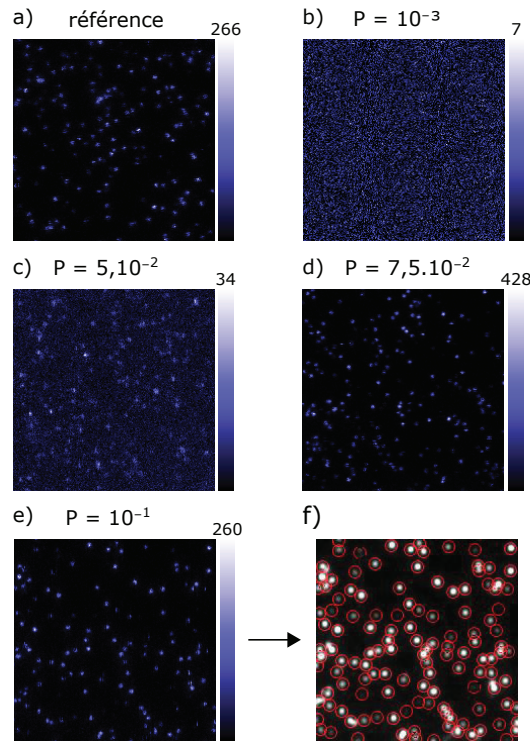


FIGURE 4.7 – Balayages en intensité caractéristiques effectués sur le microscope, de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, 200×200 pixels. L'image a) représente en échantillon de référence sur lequel aucun dépôt d' Y_2O_3 n'est effectué. Les images b), c), d), et e) représentent des images obtenues au sein des films déposés par dessus les boîtes quantiques, pour des pressions en oxygène lors des dépôts de 10^{-3} mbar, $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, et 10^{-1} mbar, respectivement. L'image f) représente un exemple typique d'image obtenue par le programme permettant de compter le nombre de spots lumineux au sein d'une image, correspondant au traitement de l'image e). Pour cette image en particulier, le nombre de spots déterminé est de 127.

Ainsi, la conservation i) de la densité surfacique, et ii) de l'intensité moyenne de luminescence montrent une bonne encapsulation des boîtes en matrice d' Y_2O_3 .

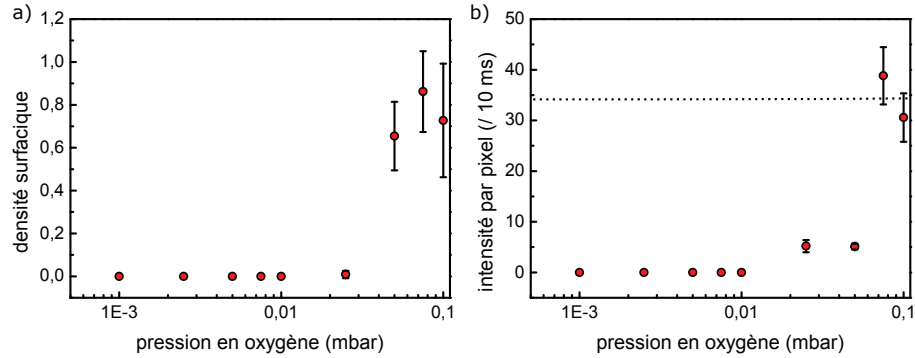


FIGURE 4.8 – Evolution des propriétés optiques des boîtes quantiques dans des dépôts. a) Représentation du rapport de densité surfacique entre des zones à l'intérieur et à l'extérieur du dépôt en fonction de la pression en oxygène dans l'enceinte. b) Représentation de l'intensité moyenne par spot à l'intérieur du dépôt, en fonction de la pression en oxygène dans l'enceinte. Les barres d'erreur sont ajustées en prenant l'écart type empirique de 8 zones de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, en dehors et à l'intérieur du dépôt. La ligne en pointillés représente l'intensité moyenne de référence obtenue hors dépôt.

4.4.2 Création d'une surcouche protectrice

La visualisation de boîtes quantiques encapsulées nécessite une perte de qualité de matrice, celle-ci devenant plus poreuse. Pour quantifier les possibilités offertes par la survie des boîtes dans une matrice d' Y_2O_3 déposée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar d'indice $n = 1,59$ d'agir en tant que couches protectrices, nous avons créé un échantillon selon la structure 5 présentée précédemment. Nous effectuons un premier dépôt par dessus des boîtes quantiques centrifugées sur substrat, à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar pendant 2 minutes, soit une épaisseur de ≈ 13 nm. Suite à cela, une seconde couche est déposée à 10^{-3} mbar, pendant 2 minutes également, soit ≈ 8 nm d'épaisseur à $n = 1,97$.

La figure 4.9 montre un exemple de cartographie en luminescence effectuée dans les mêmes conditions qu'en 4.4.1, ainsi qu'un balayage par AFM typique, donnant une rugosité de 850 pm sur une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Après analyse par microscopie confocale, on observe que les boîtes quantiques ainsi encapsulées survivent parfaitement, montrant la possibilité offerte par des dépôts à haute pression d'agir en tant que films minces (~ 10 nm) protecteurs.

4.4.3 Evolution des propriétés optiques de boîtes quantiques colloïdales encapsulées

Nous avons vu dans la partie précédente que l'on peut observer la présence de boîtes quantiques colloïdales de CdSe/CdS lorsque celles-ci sont recouvertes par de l' Y_2O_3 déposé par PLD. Dans ce qui suit, nous étudions plus précisément les propriétés optiques des boîtes quantiques encapsulées dans des matrices homogènes (selon la structure 3). Une analyse spectrale, et en dynamique de relaxation est effectuée sur plusieurs boîtes

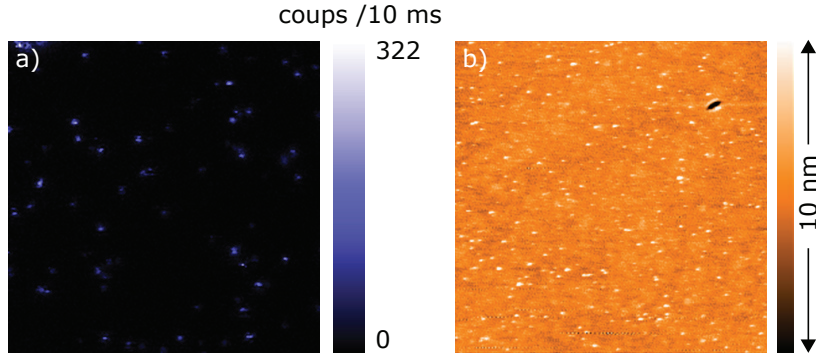


FIGURE 4.9 – a) Observation par microscopie confocale de boîtes quantiques à l’intérieur d’une couche de 14 nm d’épaisseur d’ Y_2O_3 déposée à $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, puis recouverte d’une couche de 8 nm d’ Y_2O_3 déposé à 10^{-1} mbar, montrant que la luminescence des boîtes est conservée. La taille de l’image est de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, pour 200×200 pixels, et un temps d’intégration de 10 ms. b) Exemple d’image AFM obtenue de la surface du même échantillon, donnant une rugosité moyenne de 850 pm, sur un balayage de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, pour 256×256 pixels.

quantiques uniques, caractérisant l’influence de la matrice déposée.

Statistique du taux de déclin. Les résultats pour les trois échantillons sont présentés en figure 4.10, pour ~ 30 boîtes quantiques individuelles, et les valeurs numériques sont données dans le tableau 4.2.

Malgré une dispersion en taux de relaxation obtenue assez importante, on observe une évolution croissante de celui-ci avec l’indice de réfraction de la matrice dans laquelle ils sont introduits, comme prévu par les théories de champ local (voir chapitre 1). De plus, l’écart type trouvé pour des boîtes quantiques encapsulées est similaire à celui obtenu pour des boîtes simplement recouvertes d’huile, ce qui laisse supposer que la valeur élevée de l’écart type n’est pas dû à de fortes hétérogénéités structurales à l’intérieur des matrices. Les boîtes ressentent donc bien en moyenne l’évolution de l’indice de la matrice.

Statistique des longueurs d’onde d’émission. On observe également que la longueur d’onde centrale de la distribution n’est pas décalée significativement par rapport à celle obtenue par mesure d’ensemble $\lambda = 597$ nm (voir figure 2.2). Cela montre que la structure des boîtes quantiques n’est pas significativement modifiée. Les résultats obtenus concernant les spectres d’émission sont présentés en figure 4.11, ainsi qu’un exemple typique de spectre enregistré sur une boîte quantique unique.

Finalement, les mesures moyennes des taux de déclins et des longueurs d’onde d’émission sont répertoriées dans le tableau 4.2 pour des QDs sur BK7, des QDs recouverts d’huile, et des QDs au-dessus desquels un dépôt d’ Y_2O_3 est effectué à $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar et 10^{-1} mbar.

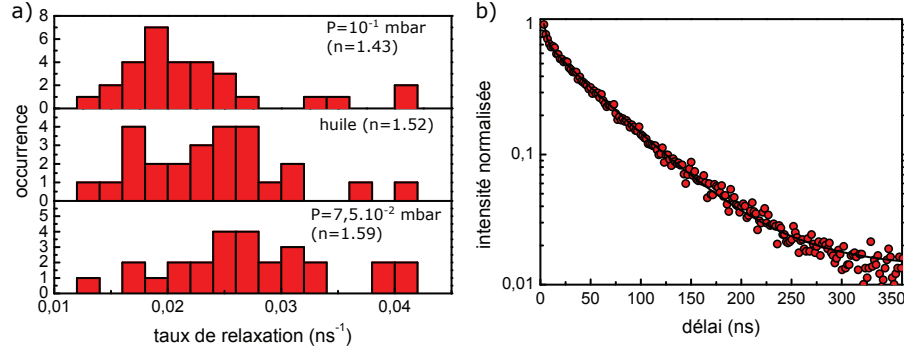


FIGURE 4.10 – a) Histogrammes des distributions en taux de relaxation obtenus sur les trois échantillons en matrice homogène : dans un film déposé à une pression en oxygène de 10^{-1} mbar ($n = 1.43$, en haut), sur un substrat recouvert d'huile ($n = 1.52$, au milieu), et dans un film déposé sous une pression en oxygène de $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar ($n = 1.59$, en bas). Des distributions assez larges sont observées pour des échantillons statistiques de ≈ 30 boîtes quantiques. b) Exemple de déclin de luminescence obtenu (points rouges) dans un film déposé sous une pression de 10^{-1} mbar, et ajustement expérimental correspondant (ligne noire), donnant la valeur $\gamma_1 = 0.0166 \text{ ns}^{-1}$ pour cette boîte quantique unique.

4.5 Modification contrôlée de l'environnement d'une boîte quantique unique

L'étude des propriétés optiques de boîtes quantiques uniques en faisant varier localement l'environnement est plus complexe qu'il n'y paraît. Peu d'études ou dispositifs expérimentaux permettent l'étude contrôlée, réversible, et non destructrice des émetteurs sondés. De plus, les propriétés optiques des boîtes (clignotement, photoblanchiment,...) peuvent rendre difficile l'étude sur particules uniques.

A titre d'exemple, en 2004, Brokmann *et al.* ont comparé le taux de relaxation de boîtes de CdSe/ZnS dispersées dans du PMMA (indice de réfraction $n \approx 1.51$) en présence d'une interface avec l'air à 50 nm et lorsque cette interface est supprimée par une goutte

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des mesures des déclins et des spectres d'émission pour les différents échantillons, classées par indice effectif croissant n_{eff} . Le taux de déclin moyen γ_1 , son écart type empirique σ_{γ_1} , la longueur d'onde centrale d'émission λ_c , et son écart type empirique σ_{λ_c} sont représentés.

échantillon	n_{eff}	γ_1 [ns^{-1}]	σ_{γ_1} [ns^{-1}]	λ_c [nm]	σ_{λ_c} [nm]
BK7	~ 1.20	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	598	5
Y_2O_3 (10^{-1} mbar)	1.43	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	595	5
BK7 + huile	1.52	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	598	5
Y_2O_3 ($7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar)	1.59	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	598	6

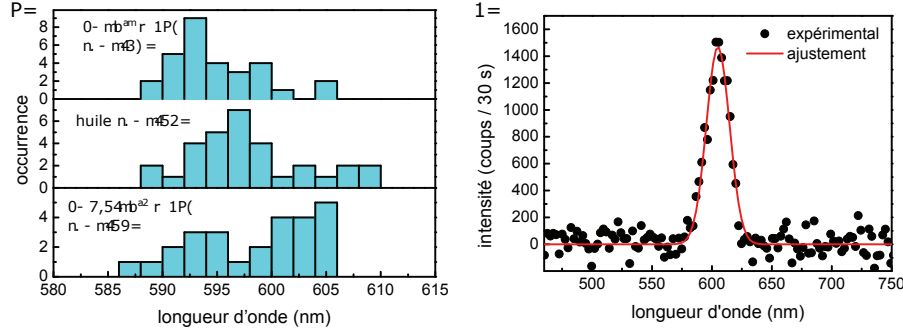


FIGURE 4.11 – a) Histogrammes des distributions en longueurs d’onde centrales d’émission obtenues sur les trois échantillons en matrice homogène : dans un film déposé à une pression en oxygène de 10^{-1} mbar ($n = 1.43$, en haut), sur un substrat recouvert d’huile ($n = 1.52$, au milieu), et dans un film déposé sous une pression en oxygène de $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar ($n = 1.59$, en bas). Aucune déviation significative par rapport à la longueur d’onde d’émission de référence de 597 nm n’est observée. b) Exemple de spectre d’émission obtenu sur une boîte quantique unique (points noirs). Pour ce spectre, la largeur à mi-hauteur trouvée est de 25 nm, pour une longueur d’onde centrale de 604 nm, déterminées à partir d’un ajustement gaussien du spectre d’émission (en rouge).

d’huile [20]. Utilisant les calculs exacts donnés par l’électrodynamique classique pour un dipôle ponctuel [120, 124], un rendement quantique théorique proche de l’unité a été trouvé pour des boîtes quantiques en milieu homogène.

Dans la même idée, Komarala *et al.* [160] ont plus récemment étudié l’influence de la distance d’une interface diélectrique sur le déclin de boîtes quantiques de CdTe. Dans cette étude, le rendement quantique a été supposé égal à l’unité, et un accord contestable avec la théorie dipôle-interface de l’électrodynamique classique a été trouvé. Plus particulièrement, une forte modification du taux de relaxation s’écartant de la théorie a été montré dans la zone de champ proche, $d \lesssim \lambda/2\pi$.

En 2010, l’interaction de boîtes de CdSe/ZnS à 565 nm avec une surface d’or a également été étudiée [21], les boîtes quantiques étant dispersées dans un polymère homogène d’indice $n \approx 1.51$ à une distance variable d’un miroir d’or. Les résultats ont été ajustés de la même manière que Brokmann *et al.*, donnant un bon accord considérant un rendement quantique proche de l’unité. À l’approche d’une interface d’or, le temps de vie peut être diminué d’un facteur proche de 7 ($d \approx 20$ nm), et la directivité et l’efficacité de collection de l’émission peuvent être modifiées, ce qui ouvre des possibilités pour l’utilisation de boîtes quantiques en tant que sources de photons uniques par exemple. En revanche, ces mesures reposent encore une fois sur des moyennes statistiques sur différentes boîtes uniques, et non pas sur une étude approfondie sur un seul et unique émetteur.

L’utilisation de la théorie classique dipôle-interface est celle majoritairement appliquée pour décrire l’évolution des temps de vie d’émetteurs en présence d’interfaces. Elle décrit bien le comportement de dipôles quasi-ponctuels comme des ions de terre-rare [119], ou des fluorophores classiques [191], et semble s’appliquer pour des boîtes quantiques colloï-

dales, bien que les résultats à faible distance restent imprécis [19,20,160,161]. Il manque cependant toujours une étude approfondie sur une seule et unique boîte quantique qui justifierait ou non l'utilisation de la théorie donnée par l'électrodynamique classique sur une gamme de distance large. En effet, il n'est pas impossible qu'à faible distance la structure de la boîte quantique modifie son interaction avec la surface, les boîtes quantiques ayant une extension spatiale finie.

Nous proposons dans cette partie une méthode expérimentale pour l'action réversible et répétée d'une modification de l'environnement, afin d'observer l'influence sur les propriétés optiques de boîtes quantiques uniques en général.

4.5.1 Principe général et procédures expérimentales

4.5.1.1 Principe de l'expérience

Le principe général de l'expérience proposée est représenté en figure 4.12. Des boîtes quantiques uniques sont dispersées sur un substrat, puis recouvertes d'une fine couche protectrice de l'ordre de 10 à 20 nm d'épaisseur. Une pointe AFM peut ainsi balayer la surface de l'échantillon sans dégrader ou déplacer la boîte quantique sondée, de manière répétée. Des expériences préliminaires au sein du laboratoire ont en effet permis de constater l'importance de protéger les boîtes d'un contact direct avec la pointe AFM pour des expériences de longue durée.

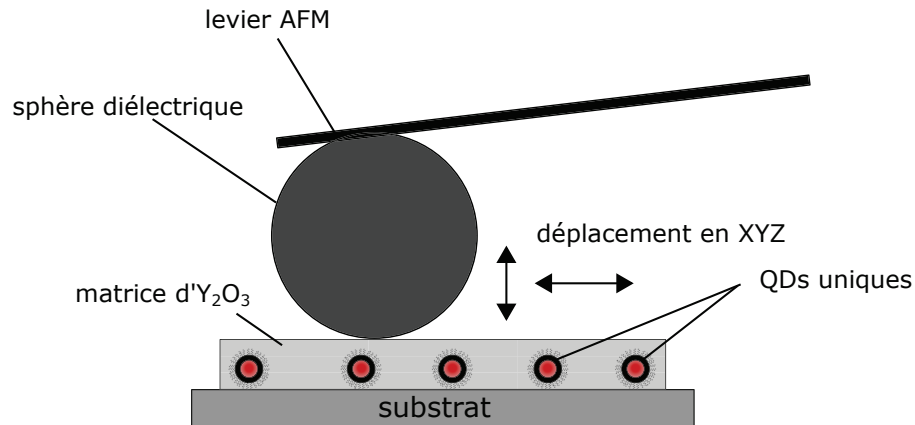


FIGURE 4.12 – Dispositif pour la modification contrôlée de l'environnement diélectrique autour d'une boîte quantique unique. Une pointe AFM fonctionnalisée par une sphère diélectrique est déplacée horizontalement au-dessus d'une boîte quantique. La boîte quantique sondée est simultanément excitée et détectée optiquement par l'objectif à immersion située sous le substrat. La matrice d' Y_2O_3 permet de garder la hauteur de la pointe constante au-dessus de la boîte quantique, et de protéger les boîtes d'une potentielle action mécanique destructrice de la pointe.

En corrélant la position de la pointe à l'acquisition temporelle des données, on peut alors construire une cartographie à 1, 2, ou 3 dimensions de l'évolution des propriétés

optiques de la boîte quantique en fonction de la position de la pointe par rapport à celle-ci. L'expérience peut théoriquement être effectuée avec tous types de pointes AFM : diélectriques ou métalliques, et de formes variées. Un grand avantage est sa répétabilité : l'expérience peut être effectuée avec un certain type de pointe AFM, puis la pointe peut être changée, permettant d'étudier sur une même boîte quantique l'influence de plusieurs paramètres environnementaux.

Pour notre expérience, nous utilisons des pointes fonctionnalisées avec des sphères diélectriques de diamètre 20 et 40 μm , et décrites en partie 2.7.3. Le but est de modifier localement l'environnement diélectrique autour de la boîte quantique en faisant varier la position de la pointe latéralement tout en la gardant en contact avec la surface du dépôt.

4.5.1.2 Préparation des dépôts

Au cours de la phase de test, nous avons remarqué que le laser AFM émettant à 658 nm possédait un large spectre d'émission spontanée, engendrant un bruit de l'ordre de 100 kHz dans le détecteur de photons pour une détection autour de 600 nm (avec un filtre passe-bande 593 ± 14 nm, Semrock). Par conséquent, il était impossible d'utiliser les QDs de CdSe/CdS émettant à 597 nm pour notre expérience. Les expériences sont donc menées avec les QD525 utilisés tout au long du chapitre 3, émettant à 525 nm. Leur utilisation permet de s'affranchir du signal provenant du laser AFM.

On centrifuge des QD525 sur un substrat de BK7, ensuite recouverts d' Y_2O_3 . Deux types de structures sont testées :

- **Structure 1** : Un dépôt de 3 minutes à une pression en oxygène dans l'enceinte de $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, permettant d'obtenir une épaisseur théorique de l'ordre de 20 nm au-dessus des boîtes quantiques, d'après la courbe de calibration présentée en figure 4.5.
- **Structure 2** : Un dépôt de 2 min 30 s à une pression en oxygène dans l'enceinte de $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, suivi d'un second dépôt de 1min30s à une pression en oxygène dans l'enceinte de 10^{-3} mbar, soit une épaisseur totale de 23 nm.

Dans les deux cas, les boîtes quantiques survivent au dépôt. Cependant, une analyse par balayage au microscope confocal montre que la plupart des spots de luminescence correspondent en réalité à des agrégats de boîtes quantiques.

4.5.1.3 Protocole expérimental

Pour les expériences, on utilise une fibre multimode de 50 μm de diamètre, jouant le rôle de pinhole en détection. La source laser est une diode pulsée picoseconde à 444 nm (voir chapitre 2), avec un taux de répétition de 10 MHz pour s'accorder au temps de vie des boîtes, de l'ordre de ~ 15 ns dans le dépôt. Enfin, un filtre passe-bande centré à 520 ± 14 nm est installé devant l'APD pour filtrer le signal de luminescence du signal d'AFM et du signal de la diode picoseconde. L'AFM utilisé pour cette expérience est décrit plus en détail en 2.7.2.

L'AFM supportant une pointe fonctionnalisée est ensuite installé au-dessus de l'échantillon. La première étape consiste à aligner (grossièrement) la pointe AFM au-dessus du spot d'excitation/détection. Ceci peut se faire directement en observant la pointe et la surface de l'échantillon à l'aide de la caméra installée sur l'AFM (voir figure 4.13), et

en jouant sur la position de l'AFM à l'aide de la platine de translation manuelle. La pointe est ensuite approchée de la surface jusqu'à une distance de quelques dizaines de micromètres.

La deuxième étape consiste à sélectionner un spot de luminescence (la boîte quantique à étudier). Au préalable, une acquisition temporelle du signal de luminescence permet de corroborer ou non l'observation d'une boîte unique.

Enfin, la pointe peut être mise en contact avec la surface. La tête AFM utilisée pour l'expérience permet une gamme de déplacement de $110 \times 110 \mu\text{m}$. Le mode choisi est le mode contact, avec une valeur de consigne (setpoint) fixée à 100 nN. Afin de repérer dans un premier temps la position de la pointe, un premier balayage rapide sur une zone d'environ $20 \times 20 \mu\text{m}$ est effectué. Le but consiste à repérer la zone où l'intensité de luminescence est modulée. En effet, la modification de l'interface air - Y_2O_3 en interface bille - Y_2O_3 engendre une modification de la directivité de l'émission de l'émetteur, passant d'un milieu fortement hétérogène à un milieu plus homogène en termes d'indice de réfraction.

En reconstruisant l'image AFM, on observe ainsi une zone où l'intensité d'émission est fortement modulée, correspondant au passage de la pointe. La position de la pointe peut alors être ajustée exactement au-dessus du spot d'excitation.

Dans notre cas, les expériences consistent en une image de 64×64 pixels, pour une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Le temps de balayage utilisé est de 2 s/ligne et de 5 s/ligne pour les structures 1 et 2, respectivement.

Enfin, pour chaque pixel, le temps moyen d'arrivée des photons sur l'APD est calculé selon :

$$\tau = \frac{\sum_i^k n_i t_i}{\sum_i^k n_i} \quad (4.3)$$

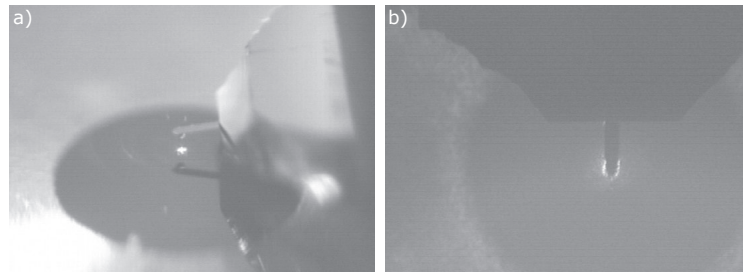


FIGURE 4.13 – Photographies de la pointe AFM au-dessus de l'échantillon. a) Vue de profil, permettant de vérifier la bonne présence de la sphère sur la pointe. b) Vue du dessus, permettant de positionner la pointe approximativement au-dessus du spot d'excitation, visible à la camera.

4.5.2 Premiers résultats expérimentaux

Au sein des échantillons créés avec les QD525, il a été difficile d'observer des spots correspondant à des boîtes uniques avec une intensité de luminescence suffisante. La plupart des spots correspondaient probablement à un ensemble de boîtes quantiques. Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous sont obtenus sur des spots correspondant à des ensembles de boîtes quantiques, dont la taille et l'orientation des dipôles restent indéterminées.

Des images de cartographies en luminescence effectuées autour d'un spot lumineux sont présentées en figure 4.14 pour deux spots de luminescence différents, dans les structures 1 et 2 décrites en 4.5.1.2. On observe bien une modulation d'intensité due au passage de la pointe. La non-symétrie de la tache sombre centrale est attribuée à un défaut de structuration du dépôt ou de la pointe.

La possibilité de faire des balayages successifs montre clairement la bonne protection des boîtes par le dépôt mince d' Y_2O_3 . L'intensité est globalement modulée par un facteur 2 lorsque la pointe passe au-dessus du spot lumineux, en bon accord avec la théorie classique dipôle interface [120]. On observe également en figure 4.14 des anneaux concentriques autour de la tache sombre, dus d'une part à la modulation de l'intensité d'excitation, et d'autre part à la modulation de l'intensité d'émission.

Cependant, nous ne notons pas pour le moment de réelle corrélation entre le temps de vie moyen et la position de l'AFM. Seule une faible corrélation (empirique) peut être devinée en observant les images en temps de vie.

4.5.3 Analyse des résultats

Estimations théoriques Afin d'estimer quantitativement nos résultats, la modification du taux de relaxation attendue peut être calculée dans le cadre de l'électrodynamique classique pour un système multicouche. La théorie utilisée est celle présentée à la section 1.3.5.4.

Pour la modélisation, nous supposons un dipôle dégénéré (la boîte quantique) situé à une distance $d_2 = 6$ nm d'un substrat d'indice $n_2 = 1.517$. L'émetteur est plongé dans une couche d' Y_2O_3 de 20 nm d'épaisseur, d'indice $n_1 = n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1.59$ en contact avec un milieu supérieur constitué par l'air d'indice $n_a = 1$. La distance entre le dipôle et la boîte est donc de 14 nm. Le rendement quantique est fixé à $\eta = 1$. Le milieu supérieur dans notre cas est constitué de l'air et d'une bille de silice d'indice $n_b \approx 1,47$. Dans ce cas là, le coefficient de réflexion r_{13} sur l'interface supérieure donné dans les équation (1.69) et (1.70) doit être généralisé pour les ondes TE et les ondes TM [127] :

$$r_{13} = \frac{r_{ya} + r_{ab} \exp(2ik_{az}e)}{1 + r_{ya}r_{ab} \exp(2ik_{az}e)} \quad (4.4)$$

où e est la distance entre la surface de l' Y_2O_3 et la surface de la bille de silice, k_{az} est la composante de vecteur d'onde selon l'axe verticale dans le milieu constitué par l'air, et r_{ya} et r_{ab} les coefficients de réflexion aux interfaces $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{air}$ et air/silice , respectivement.

Les résultats de la modélisation sont présentés en figure 4.15 pour un nanocristal parallèle à l'interface, perpendiculaire, et d'orientation aléatoire. Le coefficient Γ de l'équation (1.72) est représenté en fonction de l'épaisseur e du gap d'air entre la bille et la

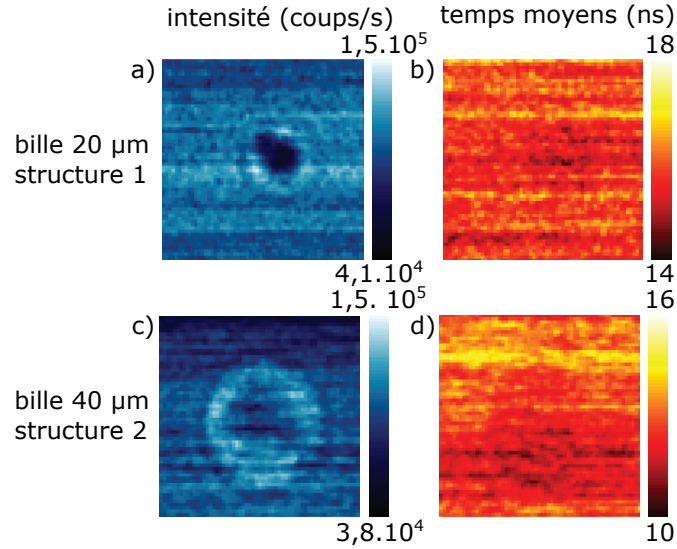


FIGURE 4.14 – Evolution des propriétés optiques de boîtes quantiques en fonction de la position de la pointe AFM au-dessus. La taille de chaque image est de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et de 64×64 pixels. En a) et b) sont respectivement les images en intensité de luminescence et en temps moyen d'arrivée des photons, pour une bille de $20 \mu\text{m}$ de diamètre, avec la structure 1 présentées en 4.5.1.2. c) et d) : analogues de a) et b), mais avec une bille de $40 \mu\text{m}$, et sur la structure 2.

surface d' Y_2O_3 . On note que le coefficient Γ représente la modification relative du taux de relaxation donnée par l'électrodynamique classique par rapport à un émetteur en milieu homogène d'indice $n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1.59$.

On observe que la modification attendue pour un nanocristal varie beaucoup selon l'orientation du nanocristal. Pour un nanocristal debout, on attend une modification relative de l'ordre de $\sim 2\%$. Pour un nanocristal couché, la modification maximale attendue est de $\sim 35\%$. Une orientation aléatoire donne une valeur intermédiaire de $\sim 20\%$. Ces valeurs sont optimales, puisque le rendement quantique de l'émetteur est considéré égal à l'unité. Un rendement quantique plus faible engendre une modification relative du taux de relaxation encore plus faible.

Discussion Le fait que nous n'ayons pas observé de modification forte de temps de vie peut provenir de plusieurs facteurs :

- La modification attendue du temps de vie par la pointe n'est pas très élevée, de l'ordre de 35% au maximum (*i.e.* pour un nanocristal couché et un rendement quantique de 1), étant donné l'indice « faible » de la sphère diélectrique fixée à la pointe AFM ($n_b = 1.47$ et $n_b = 1.57$ pour la silice fondue et le polystyrène, respectivement). L'orientation des nanocristaux est de plus inconnue, laissant la possibilité que nous ayons sondé en majorité des nanocristaux debouts, dont la modification attendue du taux de relaxation est très faible.

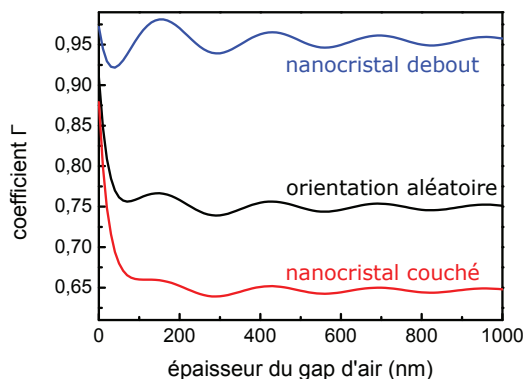


FIGURE 4.15 – Représentation théorique de l'évolution du taux de relaxation en fonction de la distance entre la surface de la bille et de l' Y_2O_3 au-dessus d'une boîte quantique sondée. La modification est relative au taux de relaxation dans un milieu d'indice $n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1.59$, et représentée pour un nanocristal debout, couché, et d'orientation aléatoire.

- Le spot observé ne correspond pas à une boîte unique mais à un ensemble de boîtes dont la structure est inconnue. Par conséquent, seule une faible proportion de boîtes proche de la pointe peuvent voir leur dynamique modifiée par la pointe, tandis que celles en profondeur sont trop éloignées. De plus, la dispersion en temps de vie des boîtes au sein d'un même agrégat est de l'ordre de 30 % (voir les mesures en solution effectuées au chapitre 3), de l'ordre de la modification maximale attendue.
- La croissance des dépôts d' Y_2O_3 peut être différente lorsque des îlots de boîtes quantiques sont présents. La rugosité locale peut donc être fortement modifiée. Des expériences complémentaires sont nécessaires.

Des expériences sur des boîtes quantiques appropriées seraient donc utiles. Nous avons constaté que l'utilisation de l'hexane et de l'octane comme solvants aide à la bonne dispersion des boîtes sur substrats en boîtes uniques (c'est le cas pour les QDs émettant à 597 nm, par exemple). La longueur d'onde de notre laser AFM reste cependant un problème pour l'utilisation des boîtes de CdSe/CdS émettant à 597 nm. L'usage d'un AFM sans diode ou avec une diode laser dans l'infrarouge permettrait d'étendre nos études.

Néanmoins, nos expériences montrent que des films minces peuvent être déposés au-dessus de boîtes quantiques pour les protéger. Le dispositif et le protocole expérimental peuvent être facilement étendus pour d'autres utilisations.

Il est par exemple possible de déposer différents matériaux par PLD sur la surface des pointes ainsi fonctionnalisées (or, aluminium, argent, Y_2O_3 , Al_2O_3 , ...), permettant éventuellement d'augmenter la modification du taux de relaxation attendue. Houel *et al.* ont récemment développé au sein du laboratoire une méthode de mesure non-biaisée des exposants de loi de puissance d'un ensemble de boîtes quantiques colloïdales [76]. Cette étude est actuellement en train d'être étendue pour des boîtes quantiques uniques à partir du microscope confocal construit dans cette thèse. Un projet sur le long terme

est de pouvoir simultanément sonder la dynamique de clignotement de boîtes uniques tout en contrôlant une injection de charges à l'aide d'une pointe AFM conductrice. Nous pensons donc que notre dispositif est prometteur pour de nombreuses études sur boîtes quantiques uniques.

4.6 Conclusion et perspectives

L'incorporation de boîtes quantiques colloïdales en matrices diélectriques ou semi-conductrices solides et dont la structure et la morphologie peuvent être contrôlées représente un enjeu considérable. Ce constat est valable tant pour le développement futur d'applications de types QD-LEDs, que pour la protection de boîtes quantiques contre des actions extérieures. Nous avons dans ce chapitre montré que l'ablation par laser pulsé (PLD) peut être utilisée pour encapsuler des boîtes quantiques colloïdales. En jouant sur les paramètres de dépôt, nous avons pu encapsuler des boîtes de CdSe/CdS et CdSe/ZnS. Une analyse spectrale et en temps de vie pour des boîtes dans différents types de dépôts a permis de confirmer une bonne conservation des propriétés optiques des boîtes ainsi encapsulées. Bien que la survie des boîtes soit accompagnée d'une chute de la qualité du dépôt, cette méthode permet de les recouvrir par des films minces d' Y_2O_3 , de l'ordre de 10 nm, donc de taille comparable à celle des boîtes, puis de les recouvrir par d'autres matériaux. Les autres couches ainsi déposées peuvent être denses, métalliques ou diélectriques.

Nous avons ensuite utilisé cette méthode pour protéger des boîtes quantiques colloïdales de CdSe/ZnS émettant à 525 nm. Un protocole expérimental a été développé afin de pouvoir agir localement sur l'environnement proche de boîtes quantiques uniques de manière totalement réversible. Une démonstration de principe a été faite en fonctionnalisant des pointes AFM avec des sphères diélectriques de 20 et 40 μm de diamètre. En passant la pointe AFM de manière répétée au-dessus d'un spot lumineux, des modulations de l'intensité de luminescence ont été observées, montrant la bonne fonctionnalité du dispositif.

Nous pensons que notre méthodologie peut être adaptée pour d'autres types de pointes, et permettre ainsi une étude approfondie des propriétés optiques des boîtes quantiques et de leur interaction avec l'environnement.

Chapitre 5

Influence d'un milieu diélectrique sur la résonance plasmon de nanobâtonnets d'or

5.1 Introduction

Tous les travaux présentés dans ce chapitre ont été effectués durant un séjour de 3 mois à l'Institut de Physique de Leiden, aux Pays-Bas, au sein du groupe MoNOS (Molecular Nano-Optics and Spins), dirigé par le professeur Michel Orrit, financé par COST Action MP1302 NanoSpectroscopy et une bourse Eole du réseau franco-néerlandais.

Jusque là, nos travaux ont essentiellement porté sur l'étude des propriétés optiques de boîtes quantiques colloïdales. Les nanoparticules d'or sont une autre classe de sondes optiques. Elles sont d'un attrait considérable depuis plusieurs années. En effet, lorsque l'on passe de l'échelle du massif à une échelle nanométrique, les propriétés optiques de l'or sont fortement modifiées par des effets de confinement. Si dans les milieux massifs le plasmon se propage, la petitesse des nanoparticules confinent le plasmon, engendrant ce que l'on nomme la *Résonance Plasmon de Surface Localisée*. La position spectrale de la résonance plasmon de surface, qui représente une oscillation collective des électrons au sein de la particule à une certaine fréquence, se trouve être sensible à de nombreux paramètres. Cette sensibilité provient non seulement de paramètres intrinsèques à la nanoparticule, comme la forme, la taille, la structure cristalline, ou encore la charge, mais également de paramètres environnementaux (*e.g.* température, ou constante diélectrique du milieu) [192–196].

Les nanoparticules d'or possèdent comme avantages de ne pas être soumises au photoblanchiment, et de ne présenter aucun clignotement de fluorescence [197]. De plus, elles sont inertes chimiquement, non-toxiques, et peuvent être fonctionnalisées afin de les rendre biocompatibles, ce qui les rend utilisables dans des applications biologiques [198–204]. Afin d'optimiser les propriétés optiques de telles nanoparticules pour certaines applications, des efforts considérables ont été effectués dans la synthèse de nanoparticules de différentes formes, structures, et tailles. Les nanosphères et nanobâtonnets en sont deux classes particulières [192, 205]. Les nanobâtonnets ont une forme allongée donnant lieu à la présence de deux résonances distinctes dans le spectre d'absorption, correspondant aux mouvements transverse et longitudinal des électrons le long du bâtonnet. C'est le mouvement longitudinal qui sera d'intérêt dans ce chapitre ; engendrant la Résonance Plasmon de Surface Longitudinale Localisée, qui est connue pour être hautement sensible aux changements d'indices de réfraction dans l'environnement local proche de la nanoparticule [193, 206–208]. Pour simplifier, on nommera la LLSPR la résonance plasmon de surface longitudinale par la suite (pour Localized Longitudinal Surface Plasmon Resonance en anglais).

Ce chapitre se décompose en deux parties différentes. Dans un premier temps, nous utilisons la sensibilité de la résonance plasmon de nanobâtonnets d'or uniques à leur environnement diélectrique local pour déterminer la dimension spatiale à partir de laquelle l'influence de l'environnement sur la position de la LLSPR commence à être significative, sans modification chimique ou fonctionnalisation de la surface des nanobâtonnets utilisés. Pour cela, une interface diélectrique est approchée verticalement de nanobâtonnets uniques disposés sur un substrat. La modification de l'environnement diélectrique permet d'observer des variations dans la position de la LLSPR. Un dispositif de mesure de forces de friction est utilisé, décrit dans ce qui suit. L'idée initialement développée au sein du laboratoire de Leiden par Dr. M. Yorulmaz [209] et Pr. M. Orrit pour ce projet était

de voir s'il serait possible d'utiliser des nanobâtonnets d'or comme étalons de mesures de distances calibrés pour sonder la géométrie de contact entre deux surfaces, problème récurrent en physique qui n'est que partiellement résolu.

Dans un second temps, nous reportons un phénomène observé mais non totalement expliqué : le décalage spontané sous illumination de la LLSPR de nanobâtonnets uniques sous atmosphère ambiante. Nous discutons de quelques hypothèses et présenterons les expériences mises en œuvre.

5.2 Les nanobâtonnets d'or

5.2.1 Sensibilité de la LLSPR

Un nanobâtonnet possède deux pics de résonance dans son spectre d'extinction :

- La résonance plasmon de surface transverse, correspondant à une oscillation des électrons le long d'un des axes transverses. Cette résonance est similaire à celle observée pour des nanosphères d'or. Pour des particules de tailles bien inférieures à la longueur d'onde, elle se situe typiquement autour de 520 nm, et sa position reste peu influencée par l'environnement.
- La résonance plasmon de surface longitudinale localisée (LLSPR), correspondant à une oscillation des électrons selon l'axe longitudinal du nanobâtonnet, et apparaissant à une plus grande longueur d'onde.

Plusieurs études ont montré que la position de la LLSPR peut être changée en jouant sur le rapport d'aspect des nanobâtonnets. Cela correspond au rapport dimensionnel de l'axe longitudinal sur l'axe transverse. On peut alors obtenir en solution aqueuse des nanobâtonnets avec une LLSPR allant de ~ 600 nm à ~ 850 nm [193,205]. La morphologie des pointes des nanobâtonnets influence également la position de la LLSPR, en plus du rapport d'aspect. Ainsi, des pointes de types demi-sphères, triangulaires, ou plates ne donneront pas les mêmes propriétés optiques aux nanobâtonnets [194].

Le champ électrique est fortement augmenté à proximité de la pointe des nanobâtonnets, la zone de champ proche s'étendant typiquement sur une échelle de ≈ 20 nm [207,210], considérablement plus faible que dans le cas de métaux massifs [211] (de l'ordre de $\lambda/4$ à $\lambda/2$ où λ est la position du pic de résonance). Cette sensibilité à courte distance fait des nanobâtonnets des sondes efficaces pour la détection de nano-objets (quasi) non-luminescents ou nano-antennes plasmoniques, permettant de multiplier le signal de luminescence des objets à détecter jusqu'à un facteur ~ 1000 [60,208,212]. Cette augmentation du signal s'effectue d'une part en exaltant l'absorption du corps détecteur, et d'autre part en exaltant son taux d'émission (*i.e.* en augmentant son rendement quantique de luminescence).

Le volume de sensibilité réduit autour des pointes permet de sonder des échelles spatiales très petites, de l'ordre du nanomètre. Par exemple Hill *et al.* [213] ont montré que le couplage de nanoparticules d'or à un film d'or permet d'observer des décalages plasmoniques de l'ordre de 5 nm/Å, pour des écarts de distances de quelques Å.

Nusz *et al.* [214] ont également montré théoriquement et expérimentalement que la sensibilité de nanobâtonnets d'or peut être utilisée pour détecter jusqu'à 18 molécules de streptavidin, par exemple, en sélectionnant prudemment les sondes utilisées selon leur

morphologie, et en les fonctionnalisant à leur surface. Un problème soulevé par une telle application est que la réduction de la taille des nanobâtonnets engendre non seulement une réduction du nombre de molécules pouvant se lier au nanobâtonnet, mais également une difficulté de détection plus élevée, limitant leurs applications en tant que nanosondes.

D'autres études consistant à modifier localement l'environnement proche des pointes des nanobâtonnets ont été effectuées. Par exemple, l'empilement de couches nanométriques successives (de polymères par exemple) au-dessus d'un nanobâtonnet couché influence la LLSR. La variation suit alors une loi de décroissance exponentielle avec la distance, sur une distance caractéristique de 10 à 20 nm [207, 210].

Les nanobâtonnets possèdent également une absorption et une émission anisotropes en polarisation, selon que le champ incident est orienté selon l'axe longitudinal ou non. En jouant sur l'orientation de la polarisation, il est donc possible de déterminer l'orientation d'un nanobâtonnet unique, et de suivre son orientation en temps réel [59, 208].

Les nanobâtonnets d'or sont donc des outils déjà largement utilisés en tant que sondes locales biologiques et moléculaires, ou comme nano-antennes. Leurs propriétés d'absorption et de diffusion ont été beaucoup étudiées et caractérisées, permettant le développement de nombreuses applications [215].

En contrôlant l'environnement diélectrique local, il est donc possible d'influencer la position de la LLSR aussi bien pour un nanobâtonnet unique que pour un ensemble calibré de particules. La LLSR peut être sondée par différentes techniques de microscopie, dont la microscopie de fluorescence, comme nous allons le voir maintenant.

5.2.2 Luminescence des nanobâtonnets

Dans les semi-conducteurs, les électrons et les trous créés par photoexcitation se désexcitent en bas de leur bande respective, et se recombinent généralement au bout de quelques nanosecondes, le couplage avec le champ étant suffisamment élevé pour qu'un photon puisse être émis tandis que le nombre de canaux non radiatifs accessibles est réduit. Dans les métaux, aucune bande interdite n'est présente, si bien que la relaxation s'effectue très rapidement, principalement de manière non radiative. Cependant, la probabilité de recombinaison radiative n'est pas nulle, et peut être soit de nature interbande (recombinaison des électrons avec un trou), soit de nature intrabande (recombinaison des électrons dans la bande de conduction). La première observation de la photoluminescence de l'or massif a été faite en 1969 par A. Mooradian, qui a mis en évidence un large spectre de luminescence sur de l'or massif, avec un rendement quantique de l'ordre de $\sim 10^{-10}$ [216].

Dans les nanoparticules, la faible émission est augmentée par les effets d'antenne, permettant d'atteindre un rendement quantique d'environ $\sim 10^{-7}$ pour des nanosphères [58] et de $\sim 10^{-5}$ pour des nanobâtonnets [59].

La photoluminescence de nanoparticules d'or est en effet reliée à leur absorption et à leur diffusion. Bien que possédant un rendement quantique de luminescence très faible (plusieurs ordres de grandeur en dessous de celui des boîtes quantiques ou des molécules organiques), les nanobâtonnets d'or possèdent une très haute section efficace d'absorption et une très bonne photostabilité [59]. De plus, il a été montré que leur spectre de luminescence est intimement lié à leur spectre d'absorption [59, 217, 218], donnant les

mêmes positions de la LLSPR. Des exemples de spectre de diffusion en lumière blanche, et de spectre de luminescence, enregistrés sur un même nanobâtonnet, sont présentés plus loin en figure 5.1, où l'on observe clairement une position identique de la LLSPR dans les deux cas.

L'étude par luminescence des nanobâtonnets d'or peut donc être effectuée par des techniques de microscopie de luminescence simples pour sonder l'influence de l'environnement sur leurs propriétés optiques. De plus, le spectre d'extinction d'un nanobâtonnet suit une forme lorentzienne autour de la LLSPR [59]. Cette caractéristique se retrouve dans les spectres de luminescence, et permet ainsi d'identifier un spot de luminescence comme un nanobâtonnet unique ou non lors d'une cartographie en luminescence.

En revanche, il convient de faire attention à ne pas trop chauffer les nanobâtonnets au-delà de quelques dizaines de Kelvins : le chauffage de nanobâtonnets tend à les modifier vers une forme plus sphérique, décalant d'une manière irréversible leur LLSPR vers le bleu, à des températures (≈ 30 °C à ≈ 100 °C) bien en dessous du point de fusion de l'or [59, 219].

5.3 Description du montage expérimental et des échantillons

Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement le dispositif expérimental utilisé pour l'étude des propriétés optiques de nanobâtonnets d'or tout en modifiant localement leur environnement diélectrique à l'aide d'une interface diélectrique approchante.

5.3.1 Dispositif de microscopie confocale et cellule de friction.

Un dispositif standard de microscopie confocale, montré schématiquement en figure 5.1 et élaboré par M. Yorulmaz [209] est utilisé pour enregistrer le spectre de luminescence de nanobâtonnets d'or uniques. La source excitatrice utilisée est un laser continu émettant à 532 nm (Verdi-10, Coherent, Inc.). Le faisceau est ensuite élargi, puis filtré spatialement avec un pinhole de 15 μm de diamètre, avant d'être envoyé dans un microscope (Olympus, IX-71). Un miroir semi-réfléchissant (20/80 en réflexion/transmission) permet d'envoyer le faisceau sur l'échantillon, en le focalisant avec un objectif de microscope à haute ouverture numérique (Olympus, 60 \times , ON = 1.45, à immersion dans l'huile).

Afin d'exciter tous les nanobâtonnets indépendamment de leur orientation sur la surface, le faisceau excitateur est rendu quasi-circulaire en polarisation par le moyen d'une lame quart d'onde. La luminescence est ensuite collectée par le même objectif, puis transmise à travers le miroir semi-réfléchissant. La luminescence est filtrée spatialement avec un pinhole de 15 μm de diamètre, puis filtrée spectralement à l'aide d'un ensemble de filtres appropriés (Notch à 532 nm, passe-haut à 532 nm, Semrock). Finalement, un miroir semi-réfléchissant (50/50, réflexion/transmission) est utilisé pour envoyer la luminescence soit dans une photodiode à avalanche pour comptage de photons uniques (SPAD, Perkin Elmer, SPCM-AQRH-13), soit dans un spectromètre (ACTON, SpectraPro-500i).

Afin d'imager la surface de l'échantillon en luminescence, le porte-échantillon a été monté sur une platine piezoélectrique mobile dans les trois directions de l'espace (PI P531-3CD), elle-même montée sur une platine manuelle millimétrique. Tous les mouvements sont commandés par contrôle analogique en utilisant une carte d'acquisition ADwin-Gold.

Pour la cellule de friction, la seconde interface diélectrique est fixée sur un porte-échantillon installé sur une deuxième platine piezoélectrique (PI-611-35, Nanocube). Afin de réduire la zone de contact et la présence potentielle de poussières ou d'aspérités qui pourraient affecter les mesures, on utilise une géométrie de type cylindres-croisés entre les deux surfaces. Les forces attractives sont de plus connues pour être moins importantes lorsque le rayon de courbure des surfaces en contact est faible.

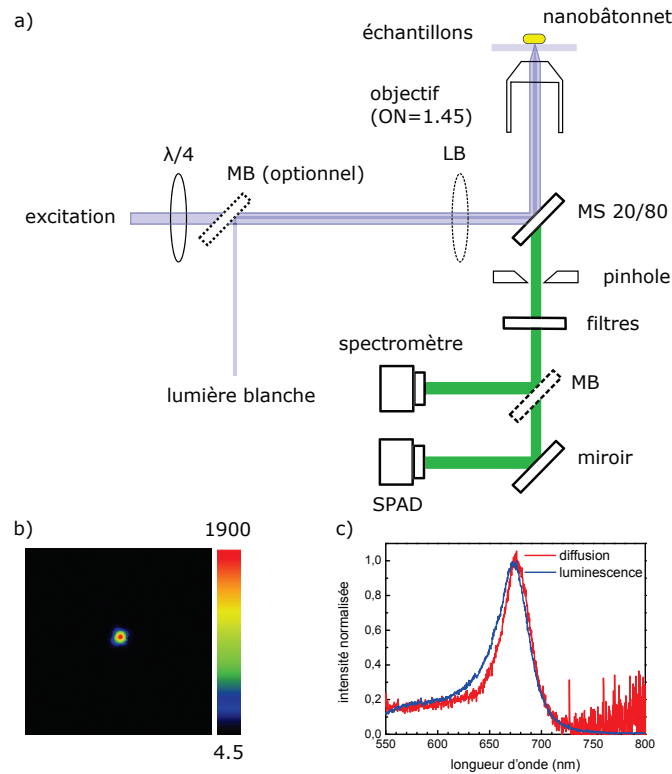


FIGURE 5.1 – a) Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour sonder les propriétés optiques de nanobâtonnets uniques. Les notations sont les suivantes : MB pour miroir basculable, LB pour lentille basculable, MS pour miroir séparateur, ON pour ouverture numérique, et SPAD pour single photon avalanche detector. b) Image obtenue avec le microscope confocal d'un nanobâtonnet unique. La taille de l'image est de 5×5 micromètres, et l'échelle de couleur est en nombre de coups sur 5 ms d'intégration. c) Exemple sur le même nanobâtonnet d'un spectre de luminescence (en bleu), et d'un spectre de diffusion en lumière blanche. On observe clairement que la position de la LLSPR varie peu entre les deux méthodes, montrant que la luminescence des nanobâtonnets est intimement liée à leurs propriétés plasmoniques.

Pour la modification du milieu environnant, deux géométries sont adoptées à l'aide de la cellule de friction, présentées en figure 5.2.

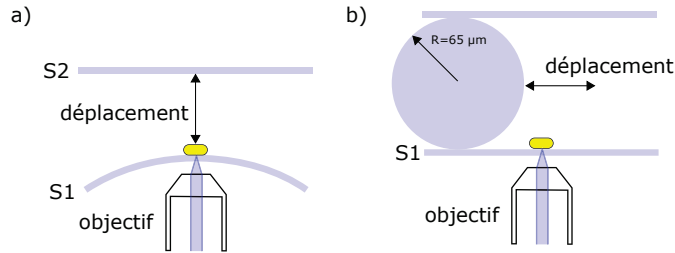


FIGURE 5.2 – Géométries expérimentées pour la modification contrôlée et réversible de la LLSPR de nanobâtonnets d'or uniques. a) Approche verticale d'un substrat fixé sur le piezoélectrique supérieur. b) Approche latérale d'une fibre optique collée au substrat supérieur, de rayon $R = 65 \mu\text{m}$, et dont la surface joue le rôle d'une interface plane pour le nanobâtonnet.

- Dans le premier cas, l'interface diélectrique est constituée d'un substrat de verre BK7. L'approche se fait verticalement.
- Dans le second cas, une fibre optique de rayon $R = 65 \mu\text{m}$ est fixée sur le substrat supérieur. La fibre est ensuite mise en contact, puis rapprochée horizontalement du nanobâtonnet sélectionné.

Un miroir basculable sur la ligne d'excitation permet ensuite d'envoyer le faisceau d'excitation, ou bien un faisceau de lumière blanche (OSL1, Thorlabs) sur l'échantillon. Une lentille d'illumination, disposée sur une monture basculable également, permet la création d'un faisceau quasi-parallèle après l'objectif pour illuminer l'échantillon en champ large.

Enfin, pour éviter des variations thermiques abruptes, l'ensemble de la cellule de friction est maintenu dans une boîte en polystyrène durant la durée des expériences, permettant une meilleure isolation thermique par rapport à l'environnement.

L'intensité d'excitation pour chaque mesure a été estimée entre ~ 10 et $\sim 100 \text{ kW/cm}^2$, en dessous du seuil de dommages des nanobâtonnets à cette longueur d'onde d'excitation.

5.3.2 Préparation des échantillons

Les nanobâtonnets utilisés ont été synthétisés au sein du groupe MoNOS par Dr Saumyakanti Khatua, suivant la méthode de croissance de germes développée par les groupes de C. J. Murphy et M. A. El-Sayed [220, 221]. Un exemple d'image effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) des nanobâtonnets utilisés, ainsi que leur spectre d'absorbance en solution aqueuse sont présentés en figure 5.3.

Brièvement, des petites nanoparticules d'or (« graines ») de diamètres entre 1 et 3 nm sont ajoutées à une solution contenant de l'acide ascorbique, de l' HAuCl_4 , et de l' AgNO_3 dans une solution de 100 nM de CTAB (cétyltriméthylammonium bromure). Le volume et le rapport d'aspect des nanobâtonnets sont contrôlés en variant la taille des graines

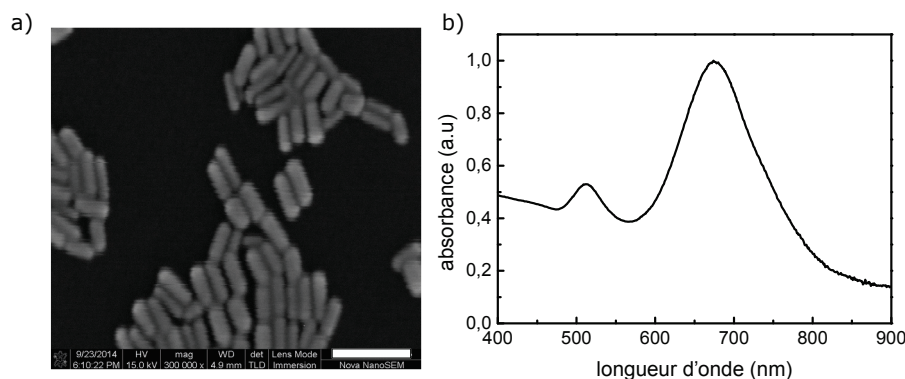


FIGURE 5.3 – Caractérisation des nanobâtonnets utilisés. a) Image des nanobâtonnets utilisés par microscopie électronique à balayage. L'échelle est représentée par le trait blanc en bas à droite correspondant à 100 nm. b) Spectre d'absorption des nanobâtonnets utilisés en solution aqueuse, montrant clairement la présence de la LLSPR à ~ 670 nm dans l'eau.

et la concentration en AgNO_3 . Le rapport d'aspect des nanobâtonnets utilisés dans ce travail est de l'ordre de 2.6, avec des longueurs typiques de ~ 17 nm et ~ 45 nm pour les axes transverse et longitudinal, respectivement.

La procédure de nettoyage des échantillons est cruciale pour éviter toute contamination qui pourrait modifier la surface de contact et l'environnement proche des nanobâtonnets. Les substrats sont nettoyés avec une solution de 2% d'Hellmanex à 40 °C pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons, rincés avec de l'eau, puis mis dans un bain d'acétone pendant quelques minutes. Ensuite, un rinçage à l'éthanol est effectué, puis à l'eau, avant de sécher les substrats à l'azote.

Afin d'enlever tous les composants organiques, les substrats sont ensuite disposés dans une cuve de nettoyage à l'ozone par UV pendant 20 minutes. Suite à cela, une goutte de 200 μL de solution de nanobâtonnets d'or est déposée, puis centrifugée sur le substrat.

L'échantillon est ensuite rincé de nouveau à l'eau, séché à l'azote, puis traité à nouveau à l'ozone pendant 20 minutes pour enlever les traces d'eau résiduelles ainsi que le CTAB restant. Cette procédure permet d'obtenir des échantillons suffisamment dilués, avec environ 1 à 10 nanobâtonnets pour 100 μm^2 de surface.

Le substrat supérieur, faisant office d'interface diélectrique approchante, est nettoyé selon la même procédure. Afin de réduire les effets d'attraction présents pour de faibles distances, on centrifuge du PMMA (poly(méthyl) méthacrylate) sur la surface du substrat, de manière à obtenir un film mince hydrophobe. Nos conditions de dépôt de film nous permettent d'obtenir un film de PMMA de l'ordre de 15 nm [181]. Après le dépôt des nanobâtonnets et du PMMA sur les surfaces inférieure et supérieure, respectivement, les deux surfaces sont rapidement installées sur le dispositif expérimental, afin de minimiser une possible contamination pouvant affecter les mesures de distances.

5.4 Modification de la résonance plasmon

L'expérience présentée dans ce chapitre repose essentiellement sur une bonne calibration de la distance inter-substrats. Nous présentons donc la méthode mise au point pour cette calibration. Les modifications de la LLSPR sont ensuite effectuées, selon les deux approches présentées en figure 5.2.

5.4.1 Zone de distance minimale et calibration en distance

La recherche de la zone pour laquelle la distance entre les deux substrats est la plus faible s'effectue en regardant en temps réel les franges d'interférences en lumière blanche, tout en bougeant manuellement la position de la cellule de friction par rapport à l'objectif avec les vis de la platine millimétrique. La zone de distance minimale correspond à la position pour laquelle le nombre de franges est le plus faible dans le spectre d'interférences.

Une fois la zone de distance minimale déterminée, la distance entre les deux surfaces peut être directement donnée par la différence en longueur d'onde entre les maxima des franges d'interférences i et $i + 1$ en lumière blanche par :

$$d = \frac{\lambda_i \lambda_{i+1}}{2(\lambda_{i+1} - \lambda_i)} \quad (5.1)$$

La position du piezoélectrique inférieur est fixée durant l'expérience. La comparaison entre la position absolue du piezoélectrique supérieur et la distance mesurée par observation des franges d'interférences avec l'équation (5.1) permet donc d'obtenir une calibration de la distance entre les deux surfaces.

Un exemple de franges d'interférences observées pour différentes distances, ainsi que la courbe de calibration obtenue, sont présentés en figure 5.4. Un algorithme a été implémenté sous Scilab pour la détermination de la position des maxima locaux dans le spectre interférentiel. Le calcul en (5.1) est alors effectué pour chaque valeur de i , donnant une valeur moyenne et un écart-type sur la mesure, faisant office d'incertitude.

Le comportement du piezoélectrique est trouvé comme linéaire, avec une pente de (-1.006 ± 0.005) , soit une déviation de moins de 1 %. Typiquement, la calibration est à chaque fois effectuée jusqu'à des distances allant de 2 à 3 micromètres, pour lesquelles des franges d'interférences sont encore visibles.

Une fois la calibration effectuée, les expériences sont faites sur des nanobâtonnets situés dans la zone de distance minimale. Le rayon de courbure des substrats utilisés en géométrie cylindres-croisés est de $R = 10$ cm, si bien qu'un déplacement de 100 μm du centre de la zone de contact engendre une différence de hauteur entre les deux substrats de seulement ~ 50 nm. Il apparaît donc comme raisonnable de choisir un nanobâtonnet dans une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ autour de la zone de contact ; puisqu'un déplacement n'engendrera pas de variation significative entre les deux substrats par rapport à la valeur obtenue avec la courbe de calibration. Au début de chaque mesure, on fixe la distance entre les deux substrats à $\approx 2 \mu\text{m}$.

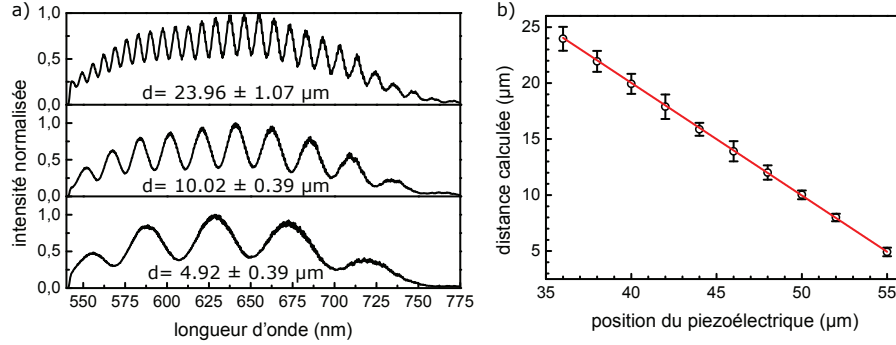


FIGURE 5.4 – Calibration de la distance inter-substrats par interférométrie en lumière blanche. a) Exemples de franges d'interférences obtenues pour trois différentes distances entre les surfaces. La séparation spectrale des franges, à l'aide de l'équation (5.1) permet la détermination de la distance inter-substrats. b) Représentation de la distance calculée en fonction de la position du piezoélectrique selon la valeur donnée par le contrôleur. Les données sont ajustées (en rouge) avec une droite, de pente -1.006 ± 0.005 . L'intersection de cette ligne avec les abscisses correspond à la position du piezoélectrique pour laquelle les deux substrats entrent en contact (ici $60.25 \mu\text{m}$).

5.4.2 Influence d'une interface sur la LLSPR

5.4.2.1 Approche verticale

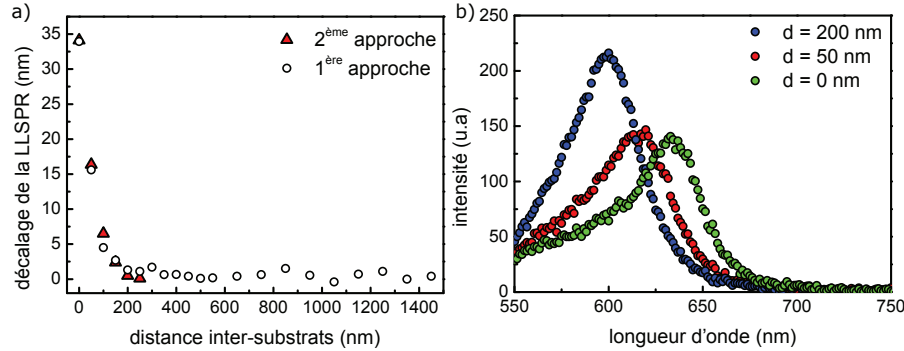


FIGURE 5.5 – Décalage de la LLSPR observé en approchant une interface diélectrique. a) Décalage typique observé sur un nanobâtonnet unique, en fonction de la distance inter-substrats déduite de la courbe de calibration. La position initiale de la LLSPR est de 598 nm . Les points blancs et rouges correspondent à deux approches successives. Après une première longue approche (blanc), le piezo est retiré de 250 nm , puis réapproché par pas de 50 nm (rouge). On observe un bon recouvrement des positions de la LLSPR en fonction de la distance avec les deux approches. b) Série de spectres correspondant au nanobâtonnet étudié en a), pour différentes distances à la surface supérieure, 15 secondes d'acquisition, à une intensité d'excitation de 60 kW/cm^2 sur l'échantillon.

Avant de commencer les mesures, la présence d'un nanobâtonnet individuel est corroborée par l'observation de la forme du spectre de luminescence, qui doit être de forme lorentzienne autour du maximum de la LLSPR pour une particule unique [59, 193].

On enregistre ensuite le spectre du nanobâtonnet pour différentes distances entre les deux substrats, en procédant par pas de 50 nm, pour lesquels nous savons que le mouvement reste linéaire. Un exemple de résultat obtenu est représenté en figure 5.5. Un important décalage vers le rouge est observé pour des distances inférieures à ~ 150 nm. Pour des distances supérieures, de faibles oscillations de la position de la LLSPR sont observées, attribuées à l'interaction directe du nanobâtonnet avec son image miroir dans le substrat supérieur [127]. Ces résultats montrent clairement la haute sensibilité de la LLSPR à la présence d'entités diélectriques dans son environnement immédiat. Selon le nanobâtonnet étudié, nous avons observé des décalages totaux vers le rouge de la LLSPR allant de 15 à 50 nm quand l'interface avec le PMMA est très proche du nanobâtonnet.

5.4.2.2 Approche transverse

Une seconde géométrie expérimentale est testée pour mieux montrer la réversibilité du phénomène observé. Pour cela, on fixe une fibre de rayon $65\ \mu\text{m}$ à la surface du substrat supérieur, après un nettoyage similaire à celui appliqué pour les substrats. La position de la fibre est repérée en observant les interférences en lumière blanche, puis la fibre est mise en contact avec la surface de l'échantillon comprenant les nanobâtonnets.

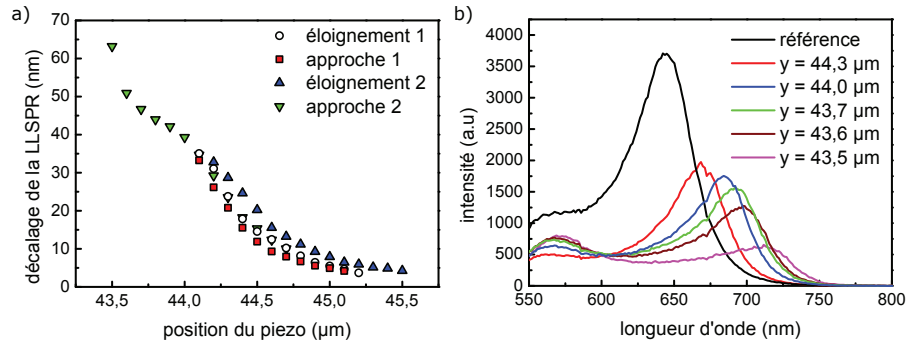


FIGURE 5.6 – Exemple de décalage vers le rouge observé lorsqu'une interface diélectrique constituée par une fibre optique est approchée latéralement d'un nanobâtonnet unique. Le bâtonnet sélectionné est initialement situé près du cœur de la fibre. a) Représentation du décalage de la LLSPR observé en fonction de la position latérale de la fibre, ajustée avec le piezo supérieur. Deux allers-retours successifs sont représentés ici, commençant chacun par un éloignement. Le dernier rapprochement est effectué jusqu'à disparition du nanobâtonnet (collision avec la surface). b) Exemple de série de spectres obtenus en a) à partir du dernier rapprochement effectué avant collision avec la surface, pour différentes positions de la fibre. On observe clairement un décalage vers le rouge de l'ordre de 60 nm par rapport à la référence (loin de l'échantillon).

Suite à cela, on sélectionne un nanobâtonnet situé à quelques micromètres de la zone de contact de la fibre. Un mouvement latéral de la fibre optique à l'aide de la platine

piezoélectrique supérieure permet alors d'approcher la fibre du nanobâtonnet, tout en étudiant son spectre de luminescence. Compte tenu du diamètre élevé de la fibre par rapport aux longueurs d'onde de la gamme d'émission du nanobâtonnet, on peut supposer que la fibre est vue comme une interface plane par le nanobâtonnet. En enregistrant le spectre du nanobâtonnet pour différentes positions latérales de la fibre, on observe des décalages totaux vers le rouge allant de 30 à 60 nm, selon le nanobâtonnet sondé. Un résultat typique est présenté en figure 5.6, représentant le décalage de la LLSPR en fonction du déplacement latéral du piezoélectrique (donc de la fibre).

5.4.2.3 Ordre de grandeur attendu

Afin de renforcer la pertinence de nos résultats, ceux-ci sont comparés avec le décalage de la LLSPR observé lorsque l'on passe d'un nanobâtonnet sur un substrat dans l'air, au même nanobâtonnet, mais recouvert de glycérol. L'expérience est répétée pour 5 différents nanobâtonnets, et permet d'observer un décalage de la LLSPR de 51 ± 7.5 nm (moyenne \pm écart-type empirique). Un résultat typique est présenté en figure 5.7. Etant donné que l'indice de réfraction du PMMA ($n = 1.51$) est très proche de celui du glycérol ($n = 1.47$), le décalage maximal observé en approchant une interface diélectrique semble être en bon accord avec celui obtenu en immergeant un bâtonnet dans du glycérol.

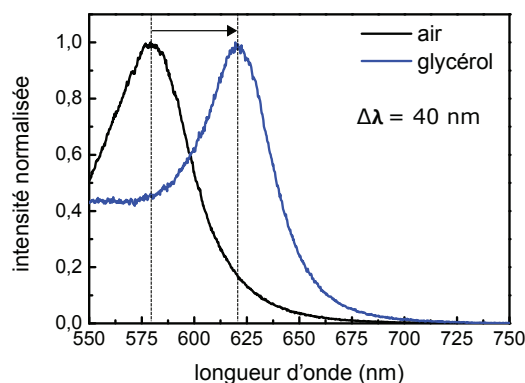


FIGURE 5.7 – Exemple de décalage vers le rouge observé lorsqu'un nanobâtonnet passe d'un milieu constitué du substrat et de l'air à un milieu constitué du substrat et de glycérol. Dans ce cas particulier, le décalage observé est de 40 nm. Les positions des pics de la LLSPR avant (noir) et après (bleu) ajout du glycérol sont représentées par les lignes en pointillés.

5.4.2.4 Discussion

Plusieurs propositions sont faites pour expliquer les plus faibles décalages observés pour certains nanobâtonnets. Premièrement, la surface supérieure peut avoir endommagé le nanobâtonnet avant que toute la série de spectres soit faite, ce qui peut arriver si les forces d'attraction deviennent trop fortes à de faibles distances. Dans ce cas la surface est immédiatement attirée et déformée en conséquence le nanobâtonnet d'une manière

irréversible. Pour plusieurs nanobâtonnets, il a en effet été impossible d'effectuer un second balayage.

La deuxième possibilité est que la particule sondée est proche de celle d'une sphère, avec un faible rapport d'aspect (proche de l'unité). Dans ce cas, la LLSPR est toujours présente, mais décalée vers le bleu ($\lambda \sim 570 - 280$) nm. Bien que les solutions de nanoparticules utilisées soient essentiellement composées de nanobâtonnets, il reste tout de même dans les gouttes de solutions déposées des particules avec de faibles rapports d'aspect. Pour de tels cas, l'influence du milieu environnant est connue pour être bien plus faible [192].

Une forte décroissance de l'intensité de luminescence est également observée en approchant l'interface diélectrique. Cela peut être attribué, au moins en partie, à une modification du diagramme d'émission du nanobâtonnet due à la présence de la seconde interface. Pour un dipôle proche d'une seule interface diélectrique, c'est-à-dire dans notre cas un nanobâtonnet sur un substrat, la directivité de l'émission est essentiellement vers le substrat. Dans ce cas, l'efficacité de collection de l'objectif de microscope est élevée, celui-ci étant situé du côté de l'interface. D'un autre côté, quand l'émission du dipôle a lieu dans un environnement symétrique (*i.e.* quand les deux surfaces sont presque en contact), alors l'émission devient symétrique, et cela engendre une diminution de l'efficacité de détection.

On note que nos résultats sont similaires à ceux reportés par Hakanson *et al.* [222] qui ont observé un décalage de l'ordre de 15 nm de la résonance plasmon de nanosphères d'or en utilisant une expérience similaire à la nôtre. Nous montrons cependant une plus grande sensibilité à l'environnement diélectrique local en utilisant des nanobâtonnets d'or et leur LLSPR. De plus, les nanobâtonnets utilisés ont des dimensions bien plus petites, avec des tailles presque comparables avec celles de boîtes quantiques colloïdales, faisant des nanobâtonnets des candidats potentiels en tant que nanosondes de leur environnement diélectrique.

Bien que ces résultats mettent qualitativement en évidence la capacité des nanobâtonnets d'agir par exemple en tant que sondes d'aspérités, il a cependant été difficile d'obtenir une bonne reproductibilité entre les différentes courbes d'approche enregistrées sur un même nanobâtonnet. Cela est a priori principalement dû à des forces attractives à courte distance et à l'instabilité du dispositif expérimental, alors que la précision de la distance entre les deux substrats est essentielle.

Pour l'approche latérale, la réversibilité a été plus facile à obtenir, mais il y a deux complications possibles : d'une part une potentielle non-uniformité de la surface de la fibre, et d'autre part la zone de friction étendue entre la fibre et le substrat inférieur, qui peut donner des mesures de distances latérales erronées par hystérésis.

On remarque que nos résultats concernant l'évolution du décalage plasmonique avec l'approche d'une interface sont différents de ceux reportés par la littérature. Généralement, les distances caractéristiques de sensibilité sont de l'ordre de 10 – 20 nm (pour les mêmes types de nanobâtonnets que ceux utilisés ici), nettement inférieures à nos déterminations empiriques, de l'ordre de 100 nm. Nous pensons que l'interaction directe du champ du dipôle émissif avec les interfaces supérieure et inférieure est en majeure partie responsable de cette différence. Des effets d'émission-réabsorption peuvent de plus prendre place au sein de la particule, notamment à la position spectrale de la LLSPR,

rendant plus difficile la modélisation des résultats.

Lu *et al.* [223] ont récemment donné un critère quantitatif pour estimer la distance caractéristique de décroissance de sensibilité de la LLSPR : celle-ci est de l'ordre du diamètre transverse du nanobâtonnet sondé. De plus, la sensibilité diminue avec le diamètre longitudinal du nanobâtonnet [223]. On ne peut ainsi pas exclure non plus la possibilité que les nanobâtonnets pour lesquels nous avons observé une forte modification de la LLSPR soient ceux de plus grande taille.

5.5 Décalage spontané de la LLSPR sous illumination

Dans cette partie, nous nous focalisons sur une observation surprenante faite au cours d'expériences menées à l'Institut de Physique de Leiden. Sous illumination, un décalage vers le rouge de la LLSPR est observé, prenant place sur plusieurs minutes. Nous énonçons dans un premier temps les conditions expérimentales. Ensuite, une description générale du phénomène est effectuée. Enfin, nous explorons par le biais de quelques expériences les raisons d'une telle observation.

5.5.1 Méthodes expérimentales

Des expériences sont menées sur nanobâtonnets uniques avec le dispositif de microscopie confocale décrit en 5.3.1, la cellule de friction ayant été naturellement ôtée du dispositif. Pour chaque acquisition, la puissance d'excitation est comprise entre 5 et 100 μW (pour les cas extrêmes), soit une intensité d'excitation allant de ~ 2 à $\sim 50 \text{ kW/cm}^2$, en dessous du seuil de dommage attendu pour de tels émetteurs [59]. Pour chaque mesure, on enregistre simultanément la trace temporelle en intensité et le spectre de luminescence.

Un échantillon est créé en encapsulant des nanobâtonnets dans du PMMA. Pour cela, on dépose une goutte de solution de PMMA dilué dans du toluène au-dessus d'un substrat sur lequel des nanobâtonnets ont préalablement été centrifugés, de manière à enrober complètement les particules sous une couche de PMMA de l'ordre de $\sim 50 \text{ nm}$.

Afin d'effectuer des expériences sous atmosphère inerte, on utilise une cellule fluïdique dont le schéma est présenté en annexe D.3, d'épaisseur $\approx 1 \text{ mm}$. Différentes atmosphères sont testées : azote, hélium, et air libre. Pour les deux premiers gaz, la cellule est purgée pendant 1 heure sous un flux continu avant de commencer les mesures.

5.5.2 Description générale du phénomène

La figure 5.8 présente un exemple typique du phénomène observé pour un nanobâtonnet sur un substrat de verre, et situé dans l'air. On peut clairement voir un décalage de l'ordre de 45 à 50 nm pour environ 30 minutes d'acquisition. Chaque spectre correspond à une acquisition de 10 secondes. Le décalage vers le rouge observé de la LLSPR est également accompagné de fortes variations d'intensité (voir figure 5.8).

Les observations principales sont les suivantes :

- Une augmentation moyenne de l'intensité d'émission est associée au décalage de la LLSPR, et observée pour tous les décalages vers le rouge obtenus sur des nanobâtonnets uniques.

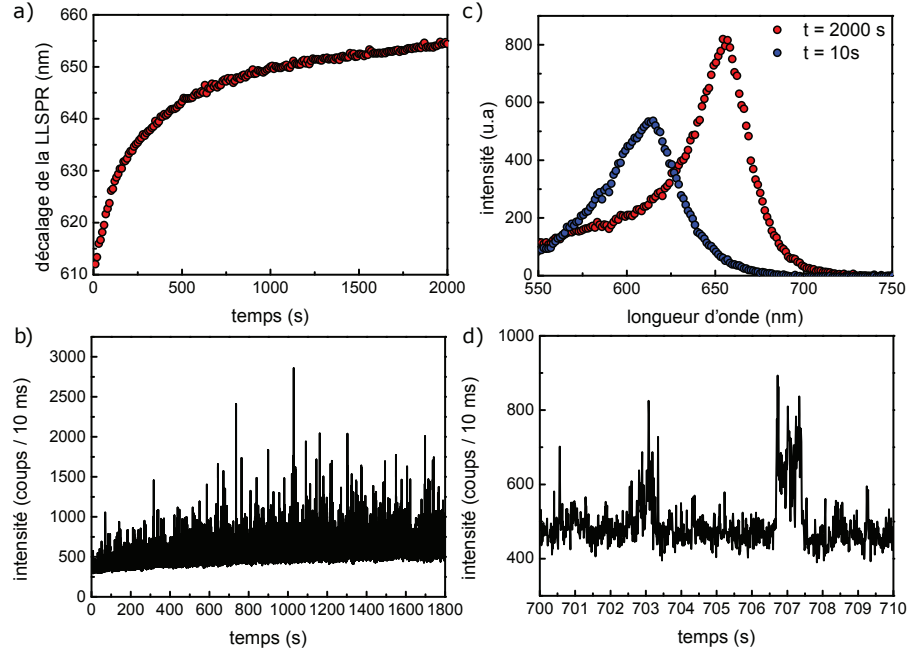


FIGURE 5.8 – Observation du décalage vers le rouge pour un nanobâtonnet situé dans l'air sur un substrat de verre. L'intensité d'excitation pour cette expérience est de $\approx 35 \text{ kW/cm}^2$. La position initiale de la LLSPR est de 612 nm. a) Evolution de la LLSPR en fonction du temps. Une forte variation est observée, de l'ordre de 40 nm en 2000 secondes. b) Spectres de luminescence enregistrés à $t = 10 \text{ s}$ et à $t = 2000 \text{ s}$. c) Exemple de trace en intensité enregistrée sur le même nanobâtonnet que en a) et b). On observe une intensité de luminescence croissante au cours du temps, accompagnée de la présence soudaine de pics en intensité. d) Agrandissement d'une partie de la trace présentée en c).

- Le décalage n'est pas observé lorsqu'une interface est située proche du nanobâtonnet, au moins jusqu'à $\sim 1 \text{ mm}$ de distance. Dans l'expérience décrite durant la première partie, dans la cellule de friction, aucun décalage vers le rouge n'a été noté.
- Le décalage est non réversible spontanément, et est stable pendant au moins 24 heures après illumination.
- Le décalage est induit par l'illumination du laser. Un arrêt de l'illumination engendre un arrêt du décalage, sans retour à la position initiale, qui peut être repris en illuminant l'échantillon à nouveau.

On note que ce décalage ne peut pas être dû à un changement de forme du nanobâtonnet induit par chauffage ou diffusion des charges à l'intérieur du nanobâtonnet. Un changement de forme engendre en effet généralement un décalage vers le bleu de la LLSPR, puisque sa forme tend à devenir sphérique, diminuant le rapport d'aspect. De plus les puissances d'excitation mises en jeu sont suffisamment faibles pour supposer ne

pas engendrer de changements de formes conséquents. En effet, un faible décalage vers le bleu peut être observé pour des puissances d'excitation typiquement 10 à 100 fois supérieures à celles utilisées, de l'ordre du milliwatt. Le lecteur intéressé trouvera en annexe D.2 une estimation de la température à la surface d'un nanobâtonnet. Dans notre cas, au vu des puissances mises en jeu, l'augmentation de température n'est pas supposée excéder quelques Kelvins.

5.5.3 Influence de l'environnement

La LLSPR des nanobâtonnets dépend fortement de l'environnement diélectrique local. Lors de la première partie de ce chapitre, nous avons observé une modification allant jusqu'à ~ 50 nm de la LLSPR en approchant une interface diélectrique d'indice $n = 1.51$ d'un nanobâtonnet. La modification de la LLSPR causée par des composants réfractifs est supposée être d'autant plus grande lorsque ces derniers sont dans la zone de champ proche des pointes du nanobâtonnet. Il est donc possible que la modification observée soit due à la présence d'un composé réfractif autour des pointes du nanobâtonnet. Dans ce qui suit, nous présentons plusieurs expériences effectuées pour infirmer ou renforcer cette possibilité.

Isolation de l'air ambiant. La dynamique spectrale de nanobâtonnets isolés de leur environnement est étudiée i) en les recouvrant de PMMA, ii) en les recouvrant d'eau et iii) en les recouvrant de glycérol. Les résultats pour le PMMA sont présentés en figure 5.9. Dans ce cas là, les nanobâtonnets sont isolés de leur contact avec l'air, et aucune modification de la position de la LLSPR n'est notée. L'intensité d'émission reste également stable, avec une absence de pics dans la trace en intensité, contrairement au cas d'un nanobâtonnet dans l'air. L'expérience répétée sur plusieurs nanobâtonnets donne les mêmes résultats. Aucune modification de la LLSPR n'est observée dans le cas du glycérol non plus.

Pour des nanobâtonnets dans l'eau, la LLSPR reste relativement stable dans le temps. Dans certains cas, on observe seulement un faible décalage de 1 à 5 nm sur environ 30 minutes, indiquant que l'eau permet en partie d'isoler les nanobâtonnets de l'effet induisant le décalage. Le résultat obtenu est donc similaire à celui dans le PMMA.

La stabilité de la LLSPR observée dans les trois cas de recouvrement des nanobâtonnets par du PMMA, du glycérol, ou de l'eau montre que l'effet provient du contact direct avec l'air du nanobâtonnet. On peut donc s'affranchir de cet effet par les méthodes présentées ci-dessus. On mentionne que l'expérience a été répétée dans une seconde pièce, montrant par observation d'un décalage de la LLSPR que le phénomène n'est pas spécifiquement dû à l'atmosphère de la pièce. De ces constats, 2 hypothèses majeures peuvent être faites, que nous allons explorer :

- le décalage de la LLSPR est dû à un effet de charge du nanobâtonnet.
- le décalage de la LLSPR est dû à une modification du milieu environnant proche du nanobâtonnet.

Hypothèse d'un effet de charge. Des nanobâtonnets chargés ont leur LLSPR décalée [224, 225] par rapport à un état neutre. En effet, la position de la LLSPR est

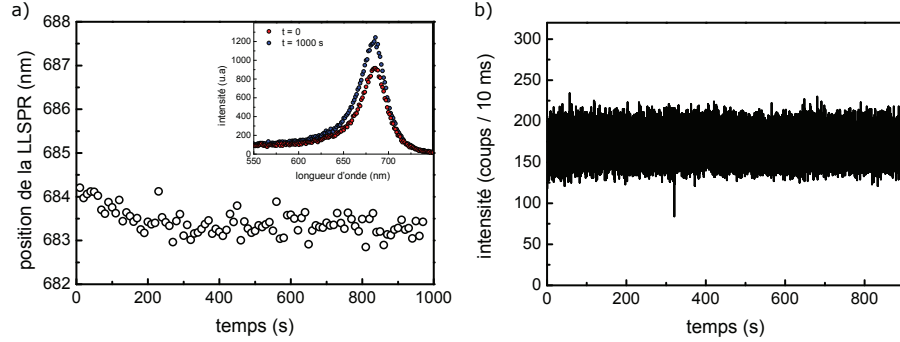


FIGURE 5.9 – Evolution des propriétés optiques d'un nanobâtonnet unique dans du PMMA au cours du temps, sous illumination. a) Evolution de la LLSPR au cours du temps. Aucune modification notable n'est observée. Insert : exemples de spectres de luminescence enregistrés au début et à la fin de l'expérience (sur ≈ 1000 secondes d'intervalle). b) Exemple de trace en intensité observée, ne présentant pas de variations significatives d'intensité.

fortement dépendante de la densité d'électrons au sein du nanobâtonnet. Une variation de cette charge permet donc de contrôler la position de la LLSPR. C. Novo *et al.* [226] ont montré par exemple qu'une modification de la charge de quelques pourcents seulement peut induire une variation de la LLSPR aisément observable par spectroscopie. Par l'introduction de différents réducteurs au sein d'une solution de nanobâtonnets d'or, un décalage vers le bleu de la LLSPR a ainsi été noté. De plus, la présence d'un surplus de charges peut engendrer un changement de forme de la pointe des nanobâtonnets [194], dont la LLSPR peut se retrouver fortement changée.

En plus du fait que la charge puisse influencer directement la position de la LLSPR, des nanobâtonnets chargés peuvent attirer des particules par attraction électrostatique, ou engendrer la création de gouttelettes d'eau [227]. Ces attractions peuvent être à l'origine de la modification observée de la LLSPR.

Nous avons déposé des nanobâtonnets sur un substrat conducteur d'ITO (Indium Tin Oxide). De cette manière, le nanobâtonnet chargé se retrouve immédiatement neutralisé, étant directement en contact avec un conducteur. Un important décalage vers le rouge est observé dans ce cas-là. Un exemple est présenté en figure 5.10, où le décalage est de l'ordre de 80 nm sur 4000 secondes. Ce décalage s'accompagne de fortes variations en intensité, dont une forte décroissance de l'intensité durant les 500 premières secondes, lorsque le décalage est le plus rapide. L'expérience répétée pour plus de 5 nanobâtonnets différents présente à chaque fois un décalage de plusieurs dizaines de nanomètres sur ≈ 2000 secondes.

Cette expérience indique donc que le décalage observé n'est a priori pas dû à un effet de charge direct du nanobâtonnet, mais plutôt à l'accumulation de composés réfractifs autour du nanobâtonnet.

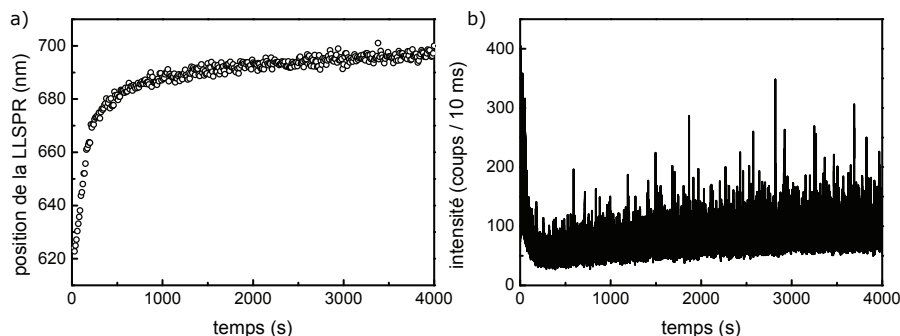


FIGURE 5.10 – a) Evolution de la LLSPR d'un nanobâtonnet unique disposé sur un substrat d'ITO, à l'air libre. Le décalage total observé sur 4000 secondes est de 80 nm pour ce nanobâtonnet en particulier. b) Trace en intensité en fonction du temps, enregistrée en même temps que la position de la LLSPR.

5.5.4 Comparaison quantitative du décalage avec un effet induit par de l'eau

Un protocole expérimental est mis en place afin de déterminer si le décalage observé dans l'air est dû à la présence dans l'air de l'eau qui se condenserait sur le nanobâtonnet, ou bien d'autres composés réfractifs. L'idée consiste à comparer le décalage vers le rouge observé pour des nanobâtonnets dans l'air soumis à une illumination, puis recouverts d'eau, au décalage observé pour des nanobâtonnets directement (sans illumination) mis en milieu aqueux.

Déroulement de l'expérience Le protocole expérimental se déroule en quatre étapes.

Première étape

Un échantillon de nanobâtonnets sur un substrat est réalisé, puis marqué par une croix, de manière à pouvoir repérer une zone particulière sur l'échantillon. Une caméra est placée sur le chemin de détection, un miroir basculant permettant d'envoyer le faisceau de luminescence ou bien sur l'APD, ou bien sur la caméra. Pour repérer la zone d'intérêt, on éclaire l'échantillon en champ large et en lumière blanche. Une visualisation en temps réel sur la caméra permet de se positionner sur une zone particulière, pouvant être sélectionnée à l'aide du marquage fait sur la surface.

Suite à cela, on effectue un balayage en luminescence afin de repérer 4 nanobâtonnets différents. Chaque nanobâtonnet est soumis à illumination pendant 15 minutes, à une intensité d'excitation de l'ordre de 10 kW/cm^2 .

Deuxième étape

On ôte l'échantillon du microscope, puis on le nettoie : un premier rinçage à l'eau est effectué, suivi d'un séchage à l'azote. Suite à cela, l'échantillon est traité à l'ozone par UV pendant 20 minutes, afin de supprimer les derniers composés organiques éventuellement présents.

Après lavage, on remet l'échantillon sur le support, puis les mêmes nanobâtonnets

que ceux sélectionnés précédemment sont retrouvés, puis illuminés à nouveau pendant 15 minutes.

Troisième étape

A la suite de ces mesures, une goutte d'eau est déposée par dessus l'échantillon. Une acquisition de spectres est ensuite faite pendant environ 10 minutes sur chaque nanobâtonnet.

Quatrième étape

Enfin, on lave l'échantillon à nouveau (selon la même procédure que pour la deuxième étape), puis on l'analyse par microscopie. Un premier spectre est brièvement enregistré sur chaque nanobâtonnet durant 5 secondes, de manière à ne pas engendrer de décalage vers le rouge trop conséquent. Suite à cela, une goutte d'eau est déposée directement au-dessus l'échantillon, et on enregistre le spectre des nanobâtonnets.

Résultats Un premier décalage vers le rouge est observé pour chaque nanobâtonnet, au cours de l'étape 1, similaire à celui présenté précédemment en figure 5.8. Après le premier lavage de l'échantillon (étape 2), on note un retour à la position initiale de la LLSPR. De plus, la deuxième illumination permet d'observer une seconde fois un décalage vers le rouge, de manière similaire au précédent. Un exemple de deux décalages successifs avant et après lavage est représenté en figure 5.11, avec un décalage de la LLSPR de l'ordre de 28 nm pour ce nanobâtonnet en particulier. On observe une bonne reproductibilité du décalage en fonction du temps.

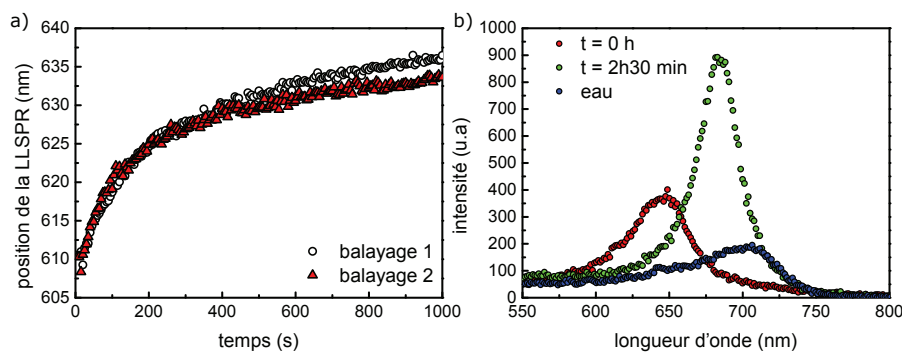


FIGURE 5.11 – Evolution des spectres de luminescence de nanobâtonnets. a) Représentation de la position de la LLSPR en fonction du temps pour deux mesures sur le même nanobâtonnet, déposé sur un substrat dans l'air. Une première illumination engendre un décalage vers le rouge (en blanc). L'échantillon est ensuite lavé puis traité à l'ozone. Le même nanobâtonnet est ensuite illuminé, permettant d'observer un retour à la position initiale de la LLSPR avant illumination, suivi d'un second décalage vers le rouge (en rouge). b) Exemple d'évolution du spectre de luminescence d'un nanobâtonnet. Trois cas sont représentés. Le spectre en rouge est celui obtenu au début de l'illumination ($\lambda = 647$ nm). Après une illumination de 2h30 min, on obtient le spectre en vert ($\lambda = 686$ nm). Après addition d'une goutte d'eau (spectre bleu), un nouveau décalage est observé ($\lambda = 706$ nm), de l'ordre de 20 nm.

L'ajout d'une goutte d'eau au-dessus de l'échantillon après 15 minutes d'illumination

(étape 3) engendre un second décalage de l'ordre de 10 nm pour chaque nanobâtonnet.

Enfin, après le second rinçage, on observe un retour à la position initiale de la LLSPR pour chaque nanobâtonnet (étape 4). Sans illumination de longue durée et après ajout d'une goutte d'eau, un décalage vers le rouge est noté, supposé uniquement dû à la présence subite de l'eau au-dessus de l'échantillon.

Nous avons donc pour chaque nanobâtonnet deux cas de figure :

- Un décalage vers le rouge dû à une illumination de l'échantillon à 532 nm pendant 15 minutes, puis à l'ajout d'eau.
- Un décalage vers le rouge dû uniquement à l'ajout d'eau au-dessus l'échantillon.

Les valeurs des décalages observés pour les 4 nanobâtonnets sondés sont présentées dans le tableau 5.1. On remarque que le décalage global dans le premier cas est toujours plus élevé que celui dans le second cas, avec une différence de l'ordre de 10 nm entre les deux.

La première conclusion est que le phénomène observé résulte bien de l'agglomération d'un composé réfractif, puisqu'il peut être ôté par un traitement à l'ozone.

Ces résultats indiquent clairement que le décalage sous illumination provient essentiellement d'un matériau présent dans l'air et en moyenne plus réfractif que l'eau, engendrant un indice effectif autour du nanobâtonnet plus élevé que celui de l'eau ($n = 1.33$). La taille des particules ainsi agglomérées est également petite, au vu de la continuité du décalage observé, contrairement à une évolution en « escaliers » pouvant être causée par des nanoparticules de tailles plus élevées.

On peut de plus supposer que le matériau s'agglomérant autour du nanobâtonnet n'occupe pas tout le volume de sensibilité. En effet, l'ajout d'une goutte d'eau même après 2h30 d'illumination engendre toujours un second décalage, comme représenté en figure 5.11, montrant que l'eau est également dans le volume de sensibilité du nanobâtonnet.

TABLE 5.1 – Décalage de la LLSPR dans deux cas différents, sur 4 nanobâtonnets uniques différents : i) lorsqu'une goutte d'eau est ajoutée par dessus l'échantillon après une illumination de 15 minutes (cas 1), et ii) lorsqu'une goutte d'eau est ajoutée directement dessus le nanobâtonnet initialement dans l'air (cas 2). La première colonne représente la position initiale de la LLSPR λ_{init} , et les deuxième et troisième colonnes les décalages observés après ajout de l'eau dans les deux cas, $\Delta\lambda_{\text{cas1}}$ et $\Delta\lambda_{\text{cas2}}$, respectivement. La dernière colonne représente la différence de décalage entre les deux cas $\Delta\lambda_{2-1}$.

nanobâtonnet	λ_{init} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{cas1}}$ [nm]	$\Delta\lambda_{\text{cas2}}$ [nm]	$\Delta\lambda_{2-1}$ [nm]
1	659	42	32	10
2	626	62	55	7
3	620	57	50	7
4	610	59	47	12

5.5.5 Fluctuations d'intensité

La présence des pics d'intensité lorsqu'un décalage est observé corrobore l'hypothèse de l'agglomération de composés réfractifs. Proche des pointes, le champ est fortement

augmenté, et permet l'exaltation de la luminescence et de l'absorption de particules possédant un très faible rendement quantique.

Nous avons observé qu'un substrat préalablement nettoyé, puis déposé à l'air libre pendant plusieurs heures présente une surface contaminée par différents composants, pouvant être excités optiquement et émettant un signal de luminescence pouvant durer jusqu'à quelques secondes avant photoblanchiment, comme présenté en annexe D.1. A une intensité d'excitation similaire, l'intensité de luminescence enregistrée est comparable à celle observée sur un nanobâtonnet.

On peut donc raisonnablement attribuer la très brève durée des pics d'intensité sur un nanobâtonnet au passage d'une particule dans le champ proche du nanobâtonnet, pouvant être rapidement photoblanchie par le champ intense proche de la pointe des nanobâtonnets. La question qui reste en suspens est de savoir pourquoi ces particules s'accumulent sous illumination, et quelle est leur nature.

5.5.6 Stabilité de la LLSPR sous atmosphère contrôlée

La présence ou non d'un décalage vers le rouge est également étudiée sous atmosphère inerte avec la cellule fluide présentée en annexe D.3. L'épaisseur de la cellule est de ~ 1 mm. Dans le cas d'azote ou d'hélium, il n'y a pas de décalage notable de la LLSPR. Le lecteur intéressé pourra trouver des exemples de résultats en annexe D.3.

Autre effet surprenant présenté en figure 5.12, aucun décalage n'est noté non plus pour des nanobâtonnets simplement disposés au sein de la cuve, sans introduction de gaz (donc à l'air libre), et sans purge. Pour 4 nanobâtonnets sondés, la LLSPR reste parfaitement stable, bien que soumise aux mêmes conditions d'excitation que dans les expériences précédentes.

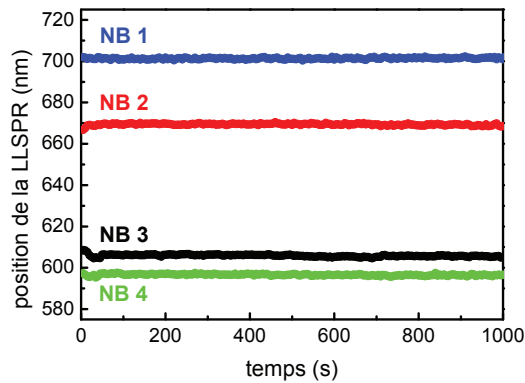


FIGURE 5.12 – Evolution de la LLSPR de 4 nanobâtonnets différents situés simplement dans l'air, dans la cellule, sur un substrat de verre, sans introduction de gaz. La LLSPR reste stable dans ce cas.

Ces résultats renforcent encore une fois l'hypothèse de l'agglomération d'un composé présent dans l'air libre, la présence d'une interface limitant l'accès de ces particules

proche du nanobâtonnet. Nous allons maintenant discuter de la cause possible d'une telle agglomération.

5.5.7 Cause de l'agrégation : hypothèses

Le constat marquant de toutes ces observations est qu'il est induit par l'illumination du laser. La question qui se pose est alors de savoir comment une illumination peut engendrer l'agglomération d'un matériau réfractif autour du nanobâtonnet. Nous allons discuter de deux hypothèses principales.

Convection et thermophorèse Une illumination engendre inévitablement un chauffage des structures plasmoniques. Au sein d'un fluide, cela peut entraîner des mouvements convectifs, notamment pour des ensembles de nanostructures [228]. Les perturbations créées par chauffage peuvent également générer des courants de convection capables de brasser des particules [229].

Pour une nanoparticule métallique, la distribution interne de température est quasiment homogène, compte tenu de la haute conductivité thermique de l'or par rapport à celle de son environnement (≈ 300 fois supérieure à celle du verre). L'augmentation de température calculée (voir annexe D.2) est dans notre cas de l'ordre de quelques kelvins.

Donner *et al.* [230] ont étudié théoriquement les mouvements fluidiques pouvant être induits par un chauffage de nanodisques d'or, déposés sur un substrat de verre. Pour des nano-objets uniques dans de l'eau, ils ont montré que même une augmentation considérable de la température ne peut induire des mouvements fluidiques turbulents, la dynamique étant forcément dominée par la diffusion, et non par la convection. Selon la même approche, nous pouvons effectuer une comparaison entre ces termes pour des nanobâtonnets dans l'air.

La vitesse V du fluide dans lequel est plongé la nanostructure métallique est estimée par [230] :

$$V = \frac{L^2 \beta g \Delta T}{\nu} \quad (5.2)$$

où L est la dimension caractéristique du système étudié, β le coefficient de dilatation du fluide, g l'accélération de la pesanteur, et ν la viscosité cinématique du fluide considéré.

Pour un nanobâtonnet dans l'air, on a¹ $\beta = 0.00366 \text{ K}^{-1}$, $\nu = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [231], $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. Comme dimension caractéristique, nous prenons arbitrairement la moyenne des deux axes de notre nanobâtonnet $L \approx 31 \text{ nm}$, en suivant la procédure de Donner *et al.* [230] (qui prennent en compte la dimension de la nanostructure considérée comme dimension caractéristique). Enfin, on choisit $\Delta T \approx 1 \text{ K}$. Insérant ces valeurs dans l'équation (5.2), on obtient une vitesse $V \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est bien trop faible pour expliquer un mouvement des particules présentes dans l'air, ni même avoir une signification physique.

On peut de la même manière calculer le nombre de Reynolds Re , et le nombre de Rayleigh Ra . Le premier représente le type de régime fluide associé. Pour un Re

1. Pour un gaz parfait (l'air en est un en première approximation), le coefficient β est donné par $\beta = 1/T$ où T est la température en kelvins.

faible, typiquement bien inférieur à l'unité, l'écoulement est laminaire. Il est turbulent dans le cas où Re est bien supérieur à l'unité.

De la même manière, une valeur élevée du nombre de Rayleigh Ra signifie un transport de chaleur gouverné par la convection, et l'autre cas consiste en un régime diffusif.

Dans notre cas, on trouve, avec $\alpha = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [231] la diffusivité thermique de l'air [230] :

$$\begin{aligned} Re &= \frac{\beta g \Delta T L^3}{\nu^2} \approx 10^{-14} \\ Ra &= \frac{\beta g \Delta T L^3}{\alpha \nu} \approx 5 \cdot 10^{-15} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Les valeurs de ces deux nombres (obtenues dans le cadre du formalisme de Donner *et al.* [230]) sont très faibles et confirmeraient donc que les mouvements des particules autour d'un nanobâtonnet chauffé, même de plusieurs dizaines de Kelvins, ne peuvent être induits que par le mouvement brownien ou bien par thermophorèse, en l'absence d'autres forces en jeu. La thermophorèse est aussi connue sous le nom d'effet Soret, et se présente lorsqu'il y a de faibles écarts de température. Seules les particules les plus légères peuvent se rapprocher des zones de plus hautes températures.

On mentionne cependant qu'un choix crucial pour le calcul de Re et Ra est celui de la dimension caractéristique du système. Dans le cas où l'on ne considère plus la dimension du nanobâtonnet, mais celle de la cellule dans laquelle les mouvements de convection prennent place, les résultats sont significativement différents. Pour une dimension typique de la cellule de friction utilisée de 1 mm, on obtient une vitesse du fluide $V \approx 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. De même, on retrouve un nombre de Rayleigh égal à l'unité pour une dimension typique de $\approx 2 \text{ mm}$, du même ordre de grandeur que la hauteur de la cellule fluide utilisée. En supposant que la convection puisse être une cause au décalage observé de la LLSPR, cela expliquerait les différents résultats obtenus à l'intérieur de la cellule et hors de la cellule. En réduisant le volume disponible, on réduit la possibilité de transport de chaleur par la convection.

Des études supplémentaires sont donc requises pour déterminer si un effet de chauffage peut être à l'origine du décalage plasmonique observé. Notamment, un calcul intermédiaire prenant en compte la dimension du nanobâtonnet ainsi que le volume de la cellule pourrait être plus adapté pour la description des phénomènes de convection. Cela n'expliquerait cependant pas pourquoi les particules, après chauffage, restent fixées au nanobâtonnet pendant plusieurs jours.

5.5.7.1 Retour sur un effet de charge

Nous avons vu en section 5.5.3 que l'hypothèse d'une charge du nanobâtonnet attirant ensuite des particules par interaction électrostatique est peu probable, compte tenu que l'effet est observé même si le nanobâtonnet est neutralisé (voir section 5.5.3). Malgré nos résultats obtenus sur des substrats d'ITO, l'hypothèse d'une attraction électrostatique reste la plus cohérente pour expliquer un tel décalage de la LLSPR. Une explication au décalage observé sur l'ITO peut être un mauvais contact entre la surface conductrice et les nanobâtonnets.

On peut alors supposer un phénomène mixte de convection par chauffage, et d'éjection de charges sous illumination, engendrant une attraction électrostatique des particules dans le courant convectif. Là encore, des expériences complémentaires sont nécessaires.

5.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé des nanobâtonnets d'or comme nanosondes de leur environnement diélectrique. La Résonance Plasmon de Surface Longitudinale Localisée (LLSPR) des nanobâtonnets d'or est caractérisée par un pic lorentzien dans le spectre d'extinction des nanobâtonnets, et se retrouve dans les spectres de luminescence. La position de la LLSPR est très sensible à l'environnement diélectrique autour du nanobâtonnet, et notamment autour de ses pointes. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de l'approche d'une interface diélectrique d'indice proche du verre sur la position de la LLSPR par deux moyens différents. Une modification substantielle de la LLSPR, de l'ordre de 40 à 50 nm a été observée, pouvant être réversible par retrait de l'interface approchée. Cette variation commence à être observée à partir d'une distance critique d'une centaine de nanomètres, comparable à la distance de sensibilité obtenue concernant le déclin de boîtes quantiques luminescentes.

Les nanobâtonnets métalliques sont donc des sondes efficaces de l'environnement, le changement de position de la LLSPR pouvant être détecté relativement facilement.

Dans un second temps, nous avons discuté des causes de l'observation d'un décalage vers le rouge de la LLSPR de nanobâtonnets sous illumination. Différentes expériences ont été menées pour tenter d'expliquer ce décalage, conduisant toutes vers l'hypothèse de l'agglomération autour du nanobâtonnet de composants diélectriques présents dans l'air ambiant et autres que l'eau. La cause d'une telle agglomération est encore inconnue, mais les hypothèses d'une charge du nanobâtonnet ou d'une cause thermique sont à creuser.

Le phénomène de décalage spontané vers le rouge de la LLSPR semble, certes, être une contrainte sévère à l'utilisation de nanobâtonnets comme nanosondes d'indice de réfraction, mais il présente également un caractère intéressant, notamment pour l'utilisation potentielle de nanobâtonnets comme capteurs d'entités moléculaires.

Chapitre 6

Perspectives pour l'utilisation de boîtes quantiques pour des applications biologiques

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons dans une première partie d'évaluer les potentialités des boîtes quantiques comme nanosondes du milieu diélectrique, en les comparant à celles de nanobâtonnets d'or. Un formalisme est adopté pour évaluer la sensibilité des boîtes, par le biais du nombre de molécules de streptavidine pouvant théoriquement être détectées par une boîte quantique unique. Cette valeur est ensuite comparée à celle reportée dans la littérature pour des nanosondes plasmoniques.

Dans une deuxième partie, en collaboration avec Anne-Laure Bulin du Wellman Center for Photomedicine - Harvard Medical School (équipe du Pr. Tayyaba Hasan), nous montrons comment des boîtes quantiques colloïdales peuvent être utilisées dans le domaine de l'imagerie cellulaire pour une application potentielle en tant que nanosondes d'indices de réfraction.

6.2 Utilisation des boîtes quantiques comme nanosondes d'indice de réfraction : estimation des performances

Nous avons quantifié dans le chapitre 3 l'influence de la présence d'un composé réfractif sur la dynamique de relaxation de boîtes quantiques colloïdales. La variation observée de taux de relaxation n'est pas négligeable ; le taux de relaxation double pour un passage d'un indice effectif de ~ 1.20 à ~ 1.65 . Le changement de la dynamique de relaxation est dû essentiellement à la présence de composants diélectriques à l'intérieur d'une sphère de rayon fini $D_s \sim 50$ nm centrée sur l'émetteur. Les boîtes peuvent donc potentiellement jouer le rôle de sonde d'indice de réfraction local, avec une résolution spatiale de l'ordre de D_s . Nous allons comparer leurs potentielles performances à celles des nanosondes plasmoniques. Le lecteur trouvera plus d'informations concernant les nanosondes plasmoniques dans le chapitre 5, concernant l'étude des propriétés optiques de nanobâtonnets d'or. Dans cette partie, les résultats sont obtenus avec les boîtes quantiques de type cœur/coquille de CdSe/ZnS présentées en section 2.2.1, solubles dans l'eau, et émettant à 525 nm (ITK Carboxyl Quantum Dots, Q21341MP).

6.2.1 Introduction du formalisme

Les sondes d'indice de réfraction plasmoniques s'appuient sur les changements de la position de la Résonance Plasmon de Surface Localisée (LSPR pour *Localized Surface Plasmon Resonance* en anglais) des nanoparticules plasmoniques. Le facteur de mérite (FoM pour *Figure of Merit*) permet de quantifier les performances, reliant la variation spectrale de la LSPR $\Delta\lambda$ à la variation d'indice de réfraction Δn , relativement à la largeur totale à mi-hauteur de la bande d'absorption plasmonique $\delta\lambda$ [232] :

$$\text{FoM}_{\text{pl}} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n \delta\lambda} \quad (6.1)$$

où FoM_{pl} représente le facteur de mérite pour une particule plasmonique. Pour de tels émetteurs, l'interaction avec l'environnement décroît à peu près exponentiellement sur des longueurs caractéristiques de 10 à 20 nm [207, 210, 233–235].

Par analogie, nous pouvons définir un facteur de mérite pour les boîtes quantiques permettant de quantifier leur performances à sonder l'indice de réfraction. Dans ce cas, le FoM_{QD} relie la variation du taux de relaxation $\Delta\gamma$ à la variation de l'indice de réfraction Δn , relativement à la résolution pouvant être obtenue sur la détermination du taux de relaxation $\delta\gamma$:

$$\text{FoM}_{\text{QD}} = \frac{\Delta\gamma}{\Delta n \delta\gamma} \quad (6.2)$$

Afin de faire une comparaison pertinente, nous adoptons le formalisme de Nusz *et al.* [214], qui prend en compte à la fois le volume de sensibilité dans la caractérisation de la performance générale d'une sonde plasmonique, et l'optimisation de l'incertitude de mesure $\delta\lambda$ ($\delta\gamma$ pour les boîtes quantiques). Ce modèle repose sur la prédiction du nombre minimal de molécules réfractives en solution pouvant être détectées, généralisant l'équation (6.1).

6.2.1.1 Détermination de la sensibilité

On considère un émetteur de sensibilité S à l'indice de réfraction exprimée en variation de taux de relaxation γ (en ns^{-1}) par unité d'indice de réfraction n (en UIR). L'émetteur est initialement dans une solution aqueuse d'indice de réfraction fixe n_0 , avec le taux de relaxation radiatif γ_0 . Lorsqu'une molécule réfractive entre dans le volume de sensibilité, elle induit un changement d'indice de réfraction effectif Δn . Bien que la variation de taux de relaxation soit a priori donnée par les modèles de champ local (définis au chapitre 1 et mis en application au chapitre 3), on suppose en première approximation une relation linéaire entre la variation du taux de relaxation et l'indice de réfraction effectif dû à la présence de molécules dans le volume de sensibilité. Cela correspond à un développement au premier ordre des modèles de champ local autour de n_0 .

$$\gamma_{\text{r}}(n_0 + \delta n) \approx \gamma_{\text{r}}(n_0) + \Delta n \frac{\partial \gamma_{\text{r}}(n_0)}{\partial n} \quad (6.3)$$

Pour des boîtes quantiques idéales, il est courant de supposer que la variation du taux de relaxation observée en l'absence d'interactions spécifiques à la surface de la boîte n'est due qu'à une variation du taux radiatif, le taux non radiatif restant globalement constant. La dérivée du terme de droite représente ici la sensibilité $S = S(n_0)$. La sensibilité S est alors :

$$S = \frac{\Delta\gamma_1}{\Delta n} \quad (\text{en ns}^{-1}/\text{UIR}) \quad (6.4)$$

6.2.1.2 Présence de molécules réfractives en solution

On suppose que le volume de sensibilité V_s d'une boîte quantique correspond à une sphère dure de rayon D_s . Par conséquent, la sensibilité S est indépendante de la distance

entre le centre de la boîte et le composé réfractif à détecter à l'intérieur du volume de sensibilité.

La variation d'indice Δn est considérée comme proportionnelle à la variation de fraction volumique de molécules réfractives en solution : $\Delta n \propto \Delta f_{\text{mol}}$. Comme la variation de taux de relaxation est proportionnelle à la variation d'indice, on a finalement, en première approximation :

$$\Delta\gamma_1 \propto \Delta f_{\text{mol}}. \quad (6.5)$$

Si tout le volume de sensibilité passe d'un état initial (aqueux par exemple) sans molécules en solution à une solution remplie de molécules réfractives, correspondant à une variation d'indice Δn_{full} , alors on observe un changement de taux de relaxation $\Delta\gamma_{1,\text{full}}$ donné par :

$$\Delta\gamma_{1,\text{full}} = S\Delta n_{\text{full}} \quad (6.6)$$

où S est donnée par (6.4). L'expression (6.6) correspond à $f_{\text{mol}} = 1$. Dans le cas où $f_{\text{mol}} = 0$, on a $\Delta\gamma_1 = 0$. On peut finalement écrire la variation $\Delta\gamma_1$ due à la présence de plusieurs molécules réfractives occupant un volume V_d tel que $V_d/V_s = f_{\text{mol}}$.

$$\frac{\Delta\gamma_1}{\Delta n_{\text{full}}S} = \frac{V_d}{V_s} \quad (6.7)$$

6.2.1.3 Limite de détection

On s'intéresse ici à déterminer le nombre minimal de molécules en solution détectables lors d'une expérience de mesure de taux de relaxation.

Pour des molécules dont le volume moléculaire V_m est connu, le volume occupé par N molécules est donné par $V_d = NV_m$. La limite de détection est donnée par la précision pouvant être obtenue sur le taux de relaxation $\delta\gamma_1$. Le nombre minimal N_{lim} de molécules détectables à l'intérieur du volume de sensibilité V_s s'écrit :

$$N_{\text{lim}} = \frac{\delta\gamma_1}{\Delta n_{\text{full}}S} \frac{V_s}{V_m} \quad (6.8)$$

avec Δn_{full} la variation d'indice due au passage d'un milieu aqueux à une solution remplie de molécules réfractives, S la sensibilité à l'indice en $\text{ns}^{-1}/\text{UIR}$, V_m le volume occupé par une molécule, V_s le volume de sensibilité de la sonde, et $\delta\gamma_1$ la précision pouvant être obtenue sur la mesure du taux de relaxation.

6.2.2 Exemple : détection de la streptavidine par des boîtes quantiques colloïdaux uniques

En suivant la procédure décrite en référence [214], on considère la molécule de streptavidine comme une biomolécule typique, ayant un volume moléculaire $V_m = 114 \text{ nm}^3$ et un indice de réfraction massif $n_m = 1.57$.

6.2.2.1 Sensibilité des boîtes

Le taux de relaxation γ_1 des QD525 varie de 0.0489 ns^{-1} à 0.0648 ns^{-1} lorsque l'indice de la solution passe de $n = 1.33$ à $n = 1.46$ (voir figure 3.3 du chapitre 3). La sensibilité S des QD525 est alors :

$$S = \frac{\Delta\gamma_1}{\Delta n} = \frac{0.0648 - 0.0489}{1.46 - 1.33} \approx 0.122 \text{ ns}^{-1}/\text{UIR} \quad (6.9)$$

Si on considère initialement une solution aqueuse ($n = 1.33$), la variation d'indice de réfraction est $\Delta n_{\text{full}} = 0.24 \text{ UIR}$ lorsque l'on passe à un état rempli de molécules de streptavidine.

On choisit comme distance de sensibilité la borne supérieure de la distance caractéristique trouvée au chapitre 3 : $D_s = 50 \text{ nm}$. Le volume de détection est alors $V_s = 5.2 \cdot 10^5 \text{ nm}^3$, après soustraction du volume occupé par l'ensemble de la boîte quantique (cœur + coquille + polymère) de rayon $R_{\text{QD}} = 6 \text{ nm}$ pour les QD525.

6.2.2.2 Détermination de l'erreur sur le taux de relaxation

Afin d'obtenir une estimation correcte et optimale de la mesure de l'erreur sur γ_1 , une boîte quantique unique « test » est utilisée, et sa dynamique de relaxation est sondée sur plusieurs centaines de secondes à l'aide du nouveau montage expérimental de microscopie confocale (voir chapitre 1).

La meilleure précision est obtenue en sélectionnant les photons correspondant à l'état ON par la méthode de seuil décrite au cours du chapitre 2. Dans ce cas, les courbes sont ajustées avec une courbe monoexponentielle.

En construisant plusieurs histogrammes de déclin avec un nombre différent de photons à partir de la trace en intensité obtenue sur une seule et unique particule, il est possible de caractériser l'évolution de l'incertitude sur γ_1 en fonction du nombre de photons utilisés pour construire l'histogramme. Pour chaque valeur du nombre de photons, l'incertitude est évaluée par la méthode du *bootstrap* présentée au chapitre 2 sur un échantillon statistique de 500 histogrammes de déclin bootstrap. La trace en intensité utilisée, et deux histogrammes de déclin monoexponentiels obtenus avec deux nombres de photons différents sont représentés en figure 6.1.

Deux cas différents sont étudiés pour l'ajustement des courbes de déclin : lorsque le bruit est fixé par une expérience préliminaire, et lorsque le bruit est également un paramètre à ajuster.

Par exemple, pour la seconde méthode, des valeurs représentatives sont $\delta\gamma_1 = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ ns}^{-1}$ pour $\approx 10^5$ photons, et $\delta\gamma_1 = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ ns}^{-1}$ pour $\approx 10^6$ photons, correspondant à des précisions sur l'indice de réfraction de l'ordre de $\approx 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-4}$, respectivement.

6.2.2.3 Limite de détection des QD525

La limite de détection, estimée par l'équation (6.8) est représentée sur la figure 6.2 en fonction du nombre de photons détectés, dans les deux cas de procédure d'ajustement.

Dans le cas où le bruit est ajusté, la limite de détection obtenue avec un ajustement monoexponentiel est de 15 à 20 molécules de streptavidine, pour 10^6 photons. Ce résultat

est comparable à la limite de détection obtenue en référence [214] qui était de 18 à 22 molécules pour des sondes plasmoniques de type *nanorod* (nanobâtonnets) ayant des dimensions optimisées.

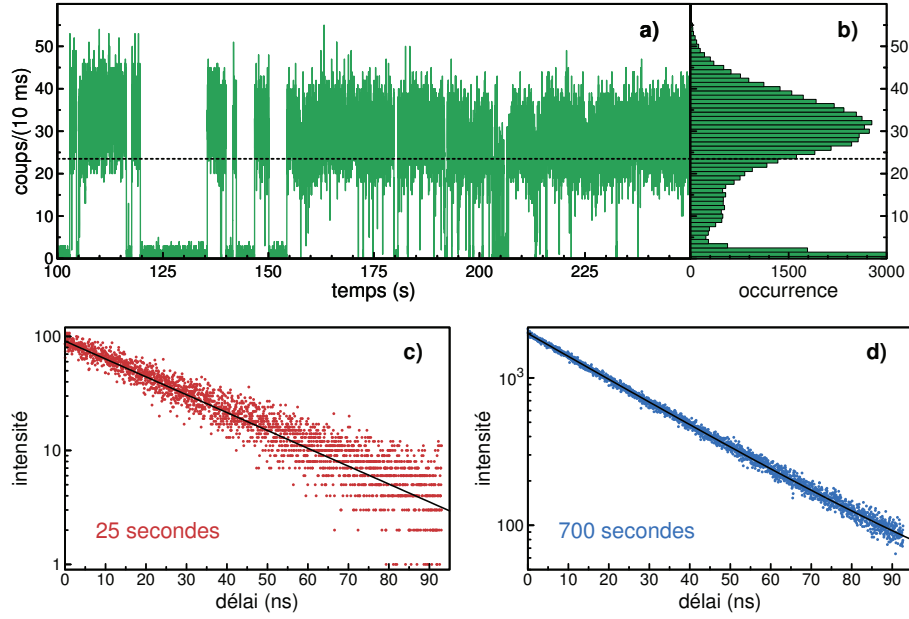


FIGURE 6.1 – Trace en intensité de fluorescence et courbes de déclin d’une boîte quantique émettant à 525 nm (QD525) sur un substrat de BK7. a) Partie d’une trace en intensité de 700 secondes, montrant une succession de périodes ON et OFF (clignotement) dans l’émission de fluorescence d’une boîte unique. La trace a été générée en additionnant les temps d’arrivée des photons (résolution instrumentale de 100 ns) sur des intervalles régulièrement espacés de 10 ms. La ligne indique le seuil en intensité utilisé pour sélectionner les canaux dominés par des photons provenant d’états ON. b) Histogramme en intensité de la trace entière. L’axe des abscisses est orienté verticalement pour coïncider avec l’axe de la trace en a); l’axe horizontal marque l’occurrence de chaque niveau d’intensité. c) Histogramme de déclin de fluorescence construit à partir des photons provenant des canaux d’intensité supérieure au seuil durant les 25 premières secondes de la mesure. La ligne solide noire représente un ajustement monoexponentiel donnant le taux de relaxation $\gamma_1 = (3.61 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ ns}^{-1}$. d) Histogramme de déclin de fluorescence construit à partir des photons provenant des canaux d’intensité supérieure au seuil, durant les 700 secondes d’acquisition. La ligne solide noire représente un ajustement monoexponentiel donnant le taux de relaxation $\gamma_1 = (3.627 \pm 0.009) \cdot 10^{-2} \text{ ns}^{-1}$, et un bruit (supposé constant) de (16 ± 1) coups par canal.

Si on suppose que le bruit peut être fixé, on obtient cette fois une limite inférieure à 10 molécules de streptavidine à partir de 10^6 photons détectés.

On retrouve également le comportement en $1/\sqrt{N_{\text{ph}}}$ où N_{ph} est le nombre de photons détectés.

6.2.2.4 Discussion

Nos résultats donnent donc un nombre théorique de molécules de streptavidine détectables comparable à celui obtenu avec des nanobâtonnets d'or [214]. Cependant, les courbes présentées en figure 6.2 sont obtenues pour une boîte quantique avec un taux de comptage relativement faible (de l'ordre de 3 kHz), ce qui implique un temps d'intégration assez élevé pour arriver à la précision attendue.

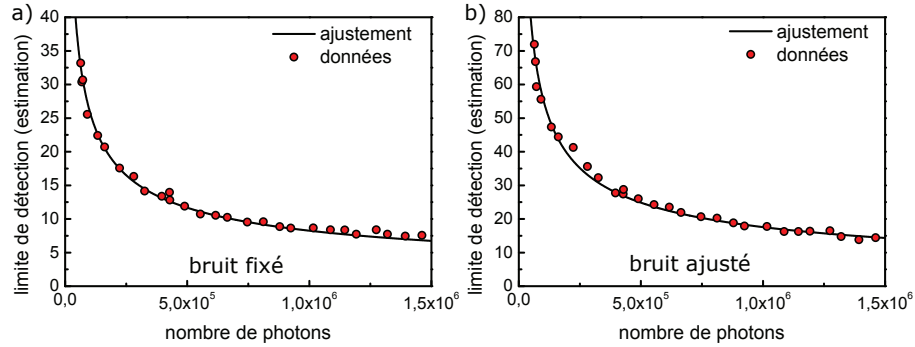


FIGURE 6.2 – Limite de détection théorique calculée à partir de l'équation (6.8), en prenant comme incertitude celle tirée d'un échantillon bootstrap de 500 histogrammes. Les lignes continues représentent un ajustement en $1/\sqrt{N}$, comme attendu pour la décroissance de l'incertitude d'une telle mesure (voir chapitre 2). a) En supposant que le bruit constant est fixé à partir d'une expérience préliminaire; le seul paramètre à ajuster est le taux de relaxation γ_1 . b) Lorsque le bruit n'est pas connu, les deux paramètres à ajuster sont : γ_1 et le bruit constant noté b . Des valeurs représentatives pour 10^6 photons collectés sont : 8 et 17 molécules de streptavidine pour les cas a) et b) respectivement.

Il est toutefois possible d'obtenir des boîtes quantiques stables photophysiquement avec un taux de comptage de l'ordre de $f \approx 200000$ Hz, en sélectionnant prudemment les longueurs d'ondes et la puissance d'excitation. Dans ce cas, il deviendrait plus facile de suivre l'évolution de l'indice de l'environnement dans le temps, puisque quelques secondes seulement suffiraient pour obtenir une précision optimale.

Nous pensons que notre analyse pourrait être particulièrement utile, notamment lorsque la taille généralement plus élevée des nanosondes plasmoniques devient problématique. Dans le cas de larges variations d'indice, des mesures rapides de temps de vie peuvent être effectuées [236]. De plus, pour l'interprétation des données provenant de sondes basées sur des interactions spécifiques avec la surface des nanoparticules, les résultats présentés ici peuvent être utiles. En effet, il peut être nécessaire d'introduire une ligne de base de sensibilité dans l'analyse, due à la seule présence (sans interaction spécifique) des molécules dans le volume de détection.

Nous pouvons estimer la pertinence en tant que sondes biologiques de boîtes quantiques fonctionnalisées. La surface des boîtes quantiques est de l'ordre de $S = 4\pi R_{QD}^2 \approx 452$ nm², pour un rayon de 6 nm. Connaissant le volume d'une molécule de streptavidine ($V_m = 114$ nm³), on en déduit une surface d'occupation de ≈ 23 nm². Cela permet une

fixation à une boîte quantique fonctionnalisée en surface d'environ 20 molécules de streptavidine. Ce nombre est dans notre limite de détection, et montre donc que les boîtes quantiques peuvent être utilisées comme sondes biologiques, même pour des concentrations en analytes très faibles, à condition que la durée de l'expérience le permette, et que le seul paramètre influençant le déclin soit la présence ou non d'entités diélectriques dans le volume de sensibilité.

Pour finir, on mentionne qu'une détermination de la forme de la sensibilité à l'indice des boîtes avec la distance est nécessaire pour une meilleure caractérisation des performances.

6.2.3 Comparaison des performances des nanosondes plasmoniques à celles des boîtes quantiques

Nous avons vu qu'en utilisant la dépendance du taux de relaxation de boîtes quantiques, la sensibilité à l'indice de réfraction devient compétitive avec celle des nanosondes plasmoniques, permettant par exemple de détecter jusqu'à moins de 10 molécules de streptavidine.

Le volume de sensibilité des QD525, estimé comme une sphère de rayon (44 ± 5) nm dans notre description en terme de milieu effectif, est plus grand que le volume de sensibilité effectif des nanosondes plasmoniques. Le volume de sensibilité réduit est donc en faveur des nanosenseurs plasmoniques, puisque la même sensibilité à l'indice de réfraction appliquée sur un volume plus faible signifie qu'une plus petite quantité de composants réfractifs peut être détectée. Cependant, la taille du volume de détection n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour quantifier les performances d'une nanosonde.

Les QDs de type cœur/coquille ont un grand rendement quantique, une large gamme d'absorption, et une bonne stabilité photochimique et photophysique. Leur petite taille est inférieure à la plupart de celles des nanosondes plasmoniques, ce qui facilite leur introduction dans un milieu sans le perturber. De plus, la taille des QDs peut être contrôlée pour sélectionner la longueur d'onde d'émission, qui est indépendante de l'indice. L'observation de variations d'indice par le déclin ne perturbe donc pas la détection spectrale, tandis que pour les nanosondes plasmoniques les spectres (d'extinction et de luminescence), sont directement reliés aux variations d'indices. Les boîtes quantiques présentent tout de même une moins bonne photostabilité que les nanoparticules plasmoniques, ainsi qu'un clignotement de fluorescence, pouvant rendre difficile leur utilisation pour un suivi temporel continu de l'évolution d'un indice de réfraction local, par exemple. L'utilisation de boîtes quantiques non-clignotantes permettrait de contourner ce problème [53], mais peut s'accompagner d'une augmentation de l'épaisseur de la coquille [132].

Pour des nanobâtonnets d'or, nous avons vu au chapitre 5 que la luminescence peut être utilisée pour sonder des changements de position de la résonance plasmon de surface localisée longitudinale (LLSPR). Cependant les puissances d'excitation doivent être élevées pour compenser le très faible rendement quantique de luminescence des nanobâtonnets, ce qui peut être un problème pour l'utilisation de nanobâtonnets en milieux auto-fluorescents.

Récemment, Lu *et al.* [223] ont étudié l'influence de la taille de nanobâtonnets d'or

sur leur sensibilité à l'indice, suivant la travail de Nusz *et al.* [214]. Ils ont montré qu'une réduction de la taille engendre une diminution du volume de sensibilité, mais cette amélioration est contre-balançée par une perte de la sensibilité (en nm/UIR) et du signal de détection. Les tailles optimales ainsi extraites pour la détection de molécules par des nanobâtonnets fonctionnalisés sont alors au minimum de l'ordre de 20 et 60 nm pour les axes transverse et longitudinal, respectivement, valeurs nettement supérieures à celles obtenues avec les QDs. Ces tailles élevées sont donc un frein à l'utilisation de nanobâtonnets d'or pour des applications in-vivo. Cependant, un avantage majeur des nanobâtonnets est l'additivité des changements séparés de la LLSR par des différentes géométries [223]. L'influence d'un substrat peut donc être simplement prise en compte, ainsi que l'anisotropie de sensibilité, selon la position de l'entité détectée sur la surface du nanobâtonnet.

Au vu de ces observations, les nanosondes plasmoniques (du moins les nanobâtonnets d'or) semblent plus adaptées pour sonder des changements d'indice en étant statiques, puisqu'il n'est pas nécessaire de les introduire dans des milieux complexes nanostructurés, et qu'il est possible de suivre temporellement l'évolution de l'indice de réfraction local sans dégradation de leurs propriétés optiques. Par contre, les boîtes quantiques semblent des outils idéaux pour une imagerie in-vitro, voire in-vivo, puisqu'elles peuvent être facilement excitées optiquement et introduites dans des systèmes complexes de par leur petite taille. Nous allons dans la section suivante présenter un exemple d'application pour l'utilisation de boîtes quantiques en tant que sondes d'indices de réfraction.

6.3 Exemple d'application : imagerie en temps de vie d'une cellule

En collaboration avec Anne-Laure Bulin du Wellman Center for Photomedicine - Harvard Medical school (équipe du Pr Tayyaba Hasan) qui cherche à développer des techniques alternatives pour évaluer l'efficacité des traitements anticancéreux sur des co-cultures 3D de nodules cancéreux, nous avons testé la pertinence de l'utilisation de boîtes quantiques pour sonder l'indice de réfraction à l'échelle d'une cellule. En utilisant notre microscope confocal, nous avons imagé des cellules pancréatiques cancéreuses contenant des boîtes quantiques, en mesurant à la fois l'intensité et les temps de vie des boîtes présentes dans les cellules. Dans un premier temps, nous discutons brièvement du domaine de l'imagerie cellulaire en temps de vie à l'aide de boîtes quantiques. Nous décrivons ensuite le protocole expérimental utilisé. Enfin, nous présentons quelques résultats expérimentaux obtenus.

6.3.1 Introduction

Nous avons jusqu'à présent analysé la sensibilité à l'environnement des boîtes quantiques colloïdales commerciales de CdSe/ZnS. On propose à présent de montrer un exemple d'application en imagerie des mesures de temps de vie in-vitro. D'une manière générale, le FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging) est largement utilisé pour obtenir des informations sur des tissus imagés. La plupart des analyses de FLIM ont initialement été

réalisées avec des fluorophores organiques [237], ou des protéines autofluorescentes comme la GFP (Green Florescent Protein) [164, 238–240]. Cependant, en plus d'être sensibles aux interactions moléculaires (par transfert d'énergie ou par collisions), les temps de vie de fluorophores et autres molécules dépendent d'autres paramètres environnementaux tels que le pH, la viscosité, l'indice de réfraction [164], et la présence d'ions. Il peut être difficile d'isoler les paramètres à sonder. De plus, les fluorophores organiques sont particulièrement sensibles au photoblanchiment, ce qui complique les expériences de longue durée.

Au contraire, les QDs ont une plus grande résistance au photoblanchiment et à la photooxydation, mais ont aussi une durée de vie de l'état excité sensiblement plus longue (quelques dizaines de nanosecondes) que les fluorophores organiques (quelques nanosecondes), simplifiant les mesures de temps de vie. Les QDs présentent également une meilleure isolation par rapport à leur environnement, la coquille préservant de fortes modifications de leur taux de relaxation non radiatif, et cela peut donc rendre plus adéquate leur utilisation dans des milieux biologiques complexes où la dynamique de relaxation est l'outil de sonde. On rappelle également que l'on trouve actuellement des boîtes quantiques émettant dans toute la gamme du visible jusqu'à l'infrarouge, et pouvant être excitées sur une large gamme de longueur d'onde. La sensibilité peut être spécifiée pour une grandeur, en jouant sur la chimie de surface ou la composition des boîtes [9, 241]. De plus, un grand savoir-faire sur la fonctionnalisation existe pour cibler différentes entités biologiques [9]. Ces aspects rendent les QDs particulièrement attractifs pour des études intracellulaires. D'une part car la fenêtre spectrale de détection peut être choisie aisément de façon à s'affranchir de l'autofluorescence des cellules. D'autre part car l'autofluorescence prend place généralement sur des échelles de temps plus courts, similaire à celle de l'émission des fluorophores. Il est ainsi plus facile de distinguer la luminescence de la sonde de l'autofluorescence avec des boîtes quantiques qu'avec des fluorophores. Cependant, bien que plusieurs études aient été réalisées pour le repérage de composants cellulaires, peu d'études proposent d'utiliser des boîtes quantiques en FLIM pour la quantification de grandeurs physiques.

Récemment, des boîtes quantiques colloïdales de CdSe/ZnS ont été utilisées en FLIM pour sonder l'état d'oxydation de cellules [18, 242]. Orte *et al.* [242] ont utilisé des boîtes quantiques fonctionnalisées en surface par des acides mercaptopropioniques, dont la charge est modifiée selon que le milieu soit acide ou basique. Des solutions étalons de différents pH ont permis de montrer que le temps de vie des QDs augmente linéairement lorsque le pH de la solution diminue, dans le domaine de pH physiologique. Malgré la forte multiexponentialité des courbes de déclin obtenues, les auteurs ont ainsi pu effectuer une cartographie en pH de l'intérieur d'une cellule, constatant une meilleure sensibilité que celle obtenue avec d'autres sondes fluorescentes. Un problème soulevé par l'utilisation des boîtes restent des possibles adsorptions par attraction électrostatique de protéines à leur surface, pouvant modifier l'influence de l'environnement ressenti [243].

On se propose ici d'analyser les performances de boîtes quantiques colloïdales de CdSe/ZnS en tant que nanosondes d'indice de réfraction à l'intérieur de cellules cancéreuses pancréatiques. Un enjeu majeur en biologie est de pouvoir déterminer précisément la structure intracellulaire en discernant les différents constituants qui s'y trouvent. L'indice de réfraction des composés cellulaires fournit une information biophysique fondamen-

tale sur la composition et l'organisation structurale des cellules. La variation d'indice de réfraction attribuée à des composés cellulaires donne en effet une information importante sur la diffusion de la lumière par les tissus, par exemple, qui permet potentiellement de renseigner sur des pathologies pouvant être présentes [244].

Les problèmes rencontrés pour mesurer les indices de réfraction sont essentiellement expérimentaux et centrés sur la difficulté d'effectuer des mesures sur des cellules vivantes. Les méthodes physiques standard développées pour les solides et liquides réfractifs reposent essentiellement sur des méthodes de réfractométrie ou interférométrie [245–247]. Des méthodes utilisant la microscopie par modulation de phase [165] ont été utilisées, mais ne permettent pas de sonder les inhomogénéités à l'échelle de la cellule, et dans les trois directions de l'espace. De plus, ces approches peuvent être difficiles à implémenter, notamment parce que la géométrie des cellules est non-uniforme.

En revanche, l'internalisation de boîtes quantiques colloïdales à l'intérieur de cellules permet de sonder la structure interne des cellules dans les trois dimensions de l'espace [248–250]. Cela peut être fait dans des milieux biologiques et sur de grandes échelles de temps (au moins plusieurs heures) sans compromettre la viabilité des cellules, bien que la toxicité des QDs reste un problème sous certaines conditions expérimentales [251].

On s'intéresse ici à la sensibilité à l'indice de réfraction de nos boîtes colloïdales à l'intérieur d'une cellule cancéreuse pancréatique. L'idée est de savoir s'il est possible d'extraire une information concernant l'indice de réfraction effectif local afin de tracer des cartographies d'indice de la cellule dans les trois dimensions de l'espace.

Dans une première partie, le protocole expérimental est présenté, décrivant la préparation des échantillons avec les cellules ainsi que leur repérage optique au microscope confocal du laboratoire. Dans une seconde partie, nous montrons les résultats obtenus pour deux protocoles expérimentaux différents d'internalisation des QDs. Nous terminons par une brève discussion critique de notre étude.

6.3.2 Préparation et repérage des cellules : protocole expérimental

Pour les expériences de microscopie, les cellules sont cultivées dans des plateaux de 96 puits, avec un fond en verre.

6.3.2.1 Cellules utilisées

Les cellules étudiées sont des cellules pancréatiques cancéreuses de type MiaPaCa2. Elles sont cultivées dans le DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) comprenant également de la L-glutamine, 10% de FBS (Fetal Bovine Serum) et 10 mL de pénicilline (antibiotique). Des images de ces cellules sont présentées en figure 6.3, obtenues par microscopie confocale avec un objectif de grossissement $\times 60$. Ces images illustrent la morphologie des cellules dont les noyaux ont été marqués avec une solution de Hoechst. Le Hoechst est un marqueur fluorescent pénétrant à l'intérieur des noyaux des cellules, et a une émission centrée à 405 nm.

Sur l'image en a), seul le Hoechst est présent comme marqueur luminescent. Sur l'image en b), une solution de QD655 (40 nM dans le DMEM) a été ajoutée sur les

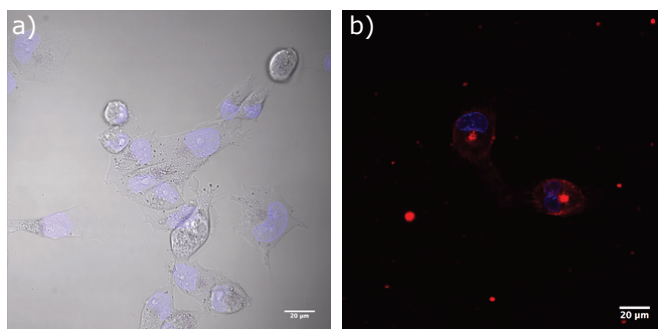


FIGURE 6.3 – Images obtenues en microscopie confocale de cellules cancéreuses pancréatiques (MiaPaCa2). a) Superposition d’une image en diffusion par lumière blanche (permettant de repérer les cellules) et d’une image en fluorescence avec incorporation du Hoechst (en bleu, permettant de repérer les noyaux). b) Image en fluorescence avec internalisation de QD655 (en rouge), et de Hoechst (en bleu). L’échelle (20 μm) est représentée par la barre blanche. Ces images attestent de la bonne incorporation des QDs dans les cellules.

cellules ainsi incubées à 37°C pendant 8 heures. Avant d’être imagées par microscopie confocale, les cellules ont été rincées avec une solution de PBS (Phosphate Buffer Saline, sel nutritif contenant du $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$). Sans ceci, les liaisons entre cellules et les liaisons des cellules avec le plateau commenceraient à se rompre.

6.3.2.2 Protocole de culture et internalisation des QDs

– **Au jour J=1 :**

Une solution de $\sim 2 \cdot 10^5$ cellules/mL de MiaPaCa2 en suspension dans le DMEM est préparée et 100 μL de cette solution sont ajoutés dans chaque puits. Le plateau est ensuite placé dans un incubateur pour 24 heures (37°C, 5% de CO_2).

– **Au jour J=2 :**

Une solution de QDs est ajoutée aux cellules. Différents protocoles ont été utilisés :

– **1) Solution de QDs libres - Incubation dans le DMEM.**

Une solution de 40 nM de QDs est préparée dans le DMEM. Le milieu de culture recouvrant les cellules est aspiré et remplacé par 100 μL de la solution de QDs fraîchement préparée. Le plateau est placé de nouveau dans l’incubateur pour environ 4 heures. La solution de QDs est ensuite aspirée et remplacée par 100 μL de PBS avec $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$.

– **2) Solution de QDs libres - Incubation dans le PBS.**

Une solution de 40 nM de QDs est préparée directement dans le PBS (avec $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$). Comme pour le protocole précédent, le milieu de culture recouvrant les cellules est aspiré et remplacé par 100 μL de la solution de QDs. Le plateau est placé de nouveau dans l’incubateur pour environ 4 heures. Au delà de ce temps d’incubation, les cellules sont imagées. L’intérêt de ce protocole est de travailler directement dans le PBS et ainsi de pouvoir laisser les QDs qui n’ont pas été

internalisés dans la solution entourant les cellules.

– **3) Solution de QDs encapsulés dans des liposomes incubés dans le DMEM.**

Une solution de QDs a été préalablement préparée. Les QDs sont supposés être à l'intérieur de liposomes d'environ 200 nm de diamètre. La concentration en QDs de cette solution n'est pas connue précisément car une quantité a priori non négligeable de QDs est perdue au cours de la phase d'extrusion des liposomes (phase qui permet notamment l'homogénéisation des tailles des liposomes, contenant déjà les QDs, par un passage dans une membrane). Il a été également impossible de séparer les QDs non encapsulés des QDs encapsulés dans des liposomes par passage dans une colonne. La seule concentration que l'on peut estimer est celle de la solution initialement utilisée pour l'encapsulation dans les liposomes – une solution de 180 nM en QDs dans le PBS (probablement largement surestimée). Une solution de QD encapsulés dans les liposomes est préparée par dilution dans le DMEM. Le milieu de culture recouvrant les cellules est aspiré et remplacé par 100 μ L de cette solution contenant les QD encapsulés. Le plateau est de nouveau placé dans l'incubateur pour environ 4 heures. Après incubation, la majeure partie du milieu contenant les QD encapsulés est aspirée, en faisant en sorte d'en laisser tout de même une faible quantité pour avoir des QDs autour des cellules, et 100 μ L de PBS sont ajoutés dans chaque puits.

6.3.2.3 Repérage des cellules par imagerie en champ large

Nous avons vu dans la partie précédente qu'un indice de réfraction effectif peut être calculé à l'intérieur d'une sphère de rayon $D_s = 44$ nm, dans l'approximation du milieu effectif de Bruggeman. Par conséquent, il est supposé possible de sonder des hétérogénéités d'indice de réfraction local en étant limité par la résolution du système optique, de l'ordre de $\lambda/2$.

Le dispositif expérimental utilisé ici est le microscope confocal construit au cours de cette thèse. Toutes les expériences sont menées avec les QD525, ceux-ci présentant la dispersion en taux de relaxation la plus faible. L'excitation optique pour l'acquisition de déclin est effectuée avec une diode pulsée à 379 nm, et un taux de répétition de 10 MHz. La puissance d'excitation est réglée de manière à être juste en dessous du seuil de saturation en luminescence des boîtes quantiques sondées.

Les cellules sont repérées dans un premier temps en balayant l'échantillon manuellement à l'aide de la platine de translation millimétrique. L'observation se fait directement sur la camera CCD, en éclairant l'échantillon en champ large à 475 nm. Des images typiques de cellules observées à la caméra CCD grâce à la luminescence des QD525 sont représentées en figure 6.4. La taille des cellules est de l'ordre de 20 μ m de large, pour une hauteur d'environ 10 μ m, en bon accord avec les images présentées en figure 6.3.

Une fois une cellule repérée, un balayage confocal est effectué, permettant d'imager plus précisément la coupe de la cellule. Dans notre cas, le pinhole utilisé est l'ouverture d'une fibre multimode de 50 μ m de diamètre, qui permet de maximiser le signal bien qu'une perte en résolution soit engendrée par rapport à l'utilisation d'une fibre monomode. Des images confocales typiques sont présentées en figure 6.4, où l'on constate

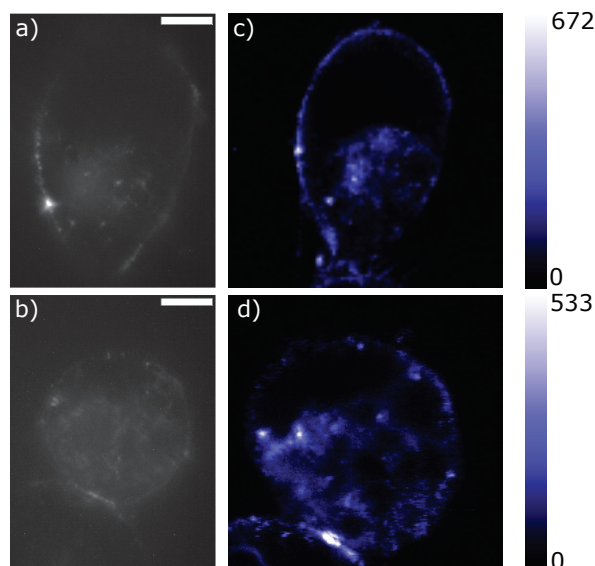


FIGURE 6.4 – a) et b) : Images obtenues de deux cellules différentes sur la caméra CCD par fluorescence des QD525 internés dans les cellules. L'échelle représentée par le trait blanc correspond à $3.6 \mu\text{m}$. c) et d) : Images des mêmes cellules que a) et b), respectivement, mais imagées en mode confocal. Les images correspondent à des coupes effectuées au milieu de la cellule. L'échelle de couleur représente le nombre de photons comptés sur le détecteur pour un temps d'intégration de 10 ms.

une bien meilleure qualité que les images obtenues avec la CCD pour les mêmes cellules imagées. La hauteur de coupe est sélectionnée à chaque fois à environ la moitié de la hauteur totale de la cellule. Cette dernière est déterminée en regardant en champ large l'image de la cellule, tout en changeant la position de l'objectif par pas de $1 \mu\text{m}$. Enfin, des balayages confocaux sont effectués pour ajuster la position et la taille de l'image en fonction de la cellule directement avec le piezoélectrique.

Ayant identifié la présence de cellules, il est possible d'effectuer en balayage confocal en intensité de luminescence et en temps de vie, en utilisant le mode T3R présenté au chapitre 2. Comme une analyse en temps de vie de fluorescence nécessite un nombre de photons suffisant, plusieurs balayages successifs sont réalisés selon le même plan.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir sommer les photons d'un même pixel, provenant de balayages successifs. Des balayages peuvent ainsi être effectués pendant plusieurs heures, permettant de suivre l'évolution temporelle morphologique de la cellule, tout en enregistrant les temps d'arrivée des photons correspondant à chaque pixel.

Le bruit de fond est également supposé identique en tout point de l'image, et est négligé compte tenu du rapport signal sur bruit (≈ 100) élevé lors de l'expérience.

Afin de construire les histogrammes de déclin, les coupes correspondant à des états morphologiques identiques de la cellule sont additionnées, permettant d'obtenir une

meilleure statistique de nombre de photons. Le temps moyen d'arrivée des photons τ est calculé selon l'équation :

$$\tau = \frac{\sum_{i=0}^{i=k} n_i t_i}{\sum_{i=0}^{i=k} n_i} \quad (6.10)$$

où i représente le numéro de chaque canal, k le nombre total de canaux, n_i le nombre de photons dans le canal i , et t_i le temps (en nanosecondes) associé au canal i . L'équation (6.10) permet d'observer une variation qualitative de la dynamique de relaxation des QD525. On note que le temps d'arrivée des photons n'est représentatif d'un temps de vie moyen que si la fenêtre d'observation temporelle T est suffisamment grande par rapport au temps de vie τ des émetteurs (c'est le cas ici, où $T \sim 5\tau$).

6.3.3 Imagerie des QD525 à l'intérieur d'une cellule

Solution de QDs libres, incubés dans le PBS

La figure 6.5 présente différentes cartographies en intensité obtenues sur une cellule pancréatique cancéreuse à différents moments. Pour cet échantillon, le protocole expérimental choisi parmi ceux décrits en 6.3.2.2 est le deuxième. La durée totale de l'expérience est de ≈ 9 heures, durant laquelle aucune baisse significative de la fluorescence des QDs n'a été notée, confirmant la bonne stabilité des QDs. On observe néanmoins une forte modification de la structure de la cellule au cours du temps, notamment ≈ 1 heure après le début de l'expérience. Cette transformation ne constitue pas l'objet de l'étude mais semble traduire que la membrane a été compromise.

Les résultats obtenus des mesures de temps de vie pour la même cellule que celle présentée en figure 6.5 sont présentés en figure 6.6.

TABLE 6.1 – Echelles de couleurs pour l'image en temps de vie de fluorescence présentée sur la 6.6. τ_{\min} et τ_{\max} représentent les temps moyens minimal et maximal, respectivement, et I_{\min} et I_{\max} les intensités minimale et maximale respectivement.

image	τ_{\min} [ns]	τ_{\max} [ns]	I_{\min} [photons]	I_{\max} [photons]
a	15, 82	18, 50	$4, 13 \cdot 10^3$	$2, 50 \cdot 10^5$
b	16, 13	18, 32	$3, 68 \cdot 10^4$	$1, 59 \cdot 10^6$
c	13, 11	18, 57	$3, 82 \cdot 10^4$	$1, 85 \cdot 10^6$

Pour une meilleure compréhension et visualisation des images, une échelle double de couleurs prenant en compte à la fois l'intensité de luminescence et le temps de vie a été adoptée. Chaque pixel représente le temps de vie associé sur une échelle de fausses couleurs, allant du rouge (temps court) au jaune (temps long). La saturation des couleurs correspond à l'intensité totale des pixels, de manière qu'une teinte plus sombre est attribuée aux pixels de faible intensité, tandis que les pixels de haute intensité sont les plus clairs. L'échelle de couleur est représentée en figure 6.6, et les valeurs extrêmes des temps moyens d'arrivée des photons et des intensités sont listées dans le tableau 6.1. Cela permet notamment de voir simultanément des zones de variations de temps de vie

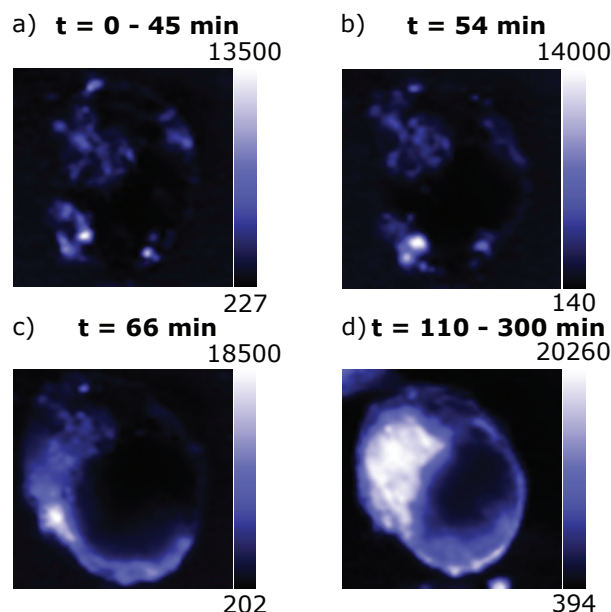


FIGURE 6.5 – Images confocales d’une même cellule, enregistrées à différents moments, avec les QD525 incubés directement dans le PBS. L’échelle en intensité représente le nombre de coups par pixel mesurés en 50 ms. La taille des images ici est de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

et d’intensité. On observe clairement une variation de la dynamique de relaxation selon la position à l’intérieur de la cellule, dans le cytoplasme, la membrane, ou le noyau, tandis que le temps moyen à l’extérieur tend à rester homogène. Typiquement, les variations en temps moyens sont de l’ordre de 2 à 3 nanosecondes à l’intérieur de la cellule.

Les histogrammes correspondant aux trois régions distinctes distinguées par les croix blanches sur la figure 6.6 sont représentés en figure 6.8. La différence de pente entre l’extérieur et l’intérieur de la cellule, quoique faible, est cependant visible. On peut également voir que la différence dans les taux moyens de relaxation n’est pas due à une forte multiexponentialité des courbes de déclins caractérisée par une composante aux temps courts, mais bien par une différence de pente moyenne.

QDs internalisés par le moyen de liposomes

Nous avons également réalisé l’expérience sur une cellule pour laquelle l’internalisation des QDs est effectuée par encapsulation dans des liposomes (protocole expérimental 3 de la partie 6.3.2.2).

Les liposomes sont supposés pénétrer dans la cellule par endocytose. Une fois dans la cellule, les liposomes relâchent les boîtes quantiques, permettant a priori une meilleure internalisation des QDs à l’intérieur de la cellule. La figure 6.7 représente un exemple de cellule sondée, dont les échelles de temps de vie et d’intensité sont répertoriées dans le tableau 6.2. La durée totale de l’acquisition était de 15 heures pour cette cellule. A nouveau, un changement de morphologie a été observé au bout d’environ 2h30min.

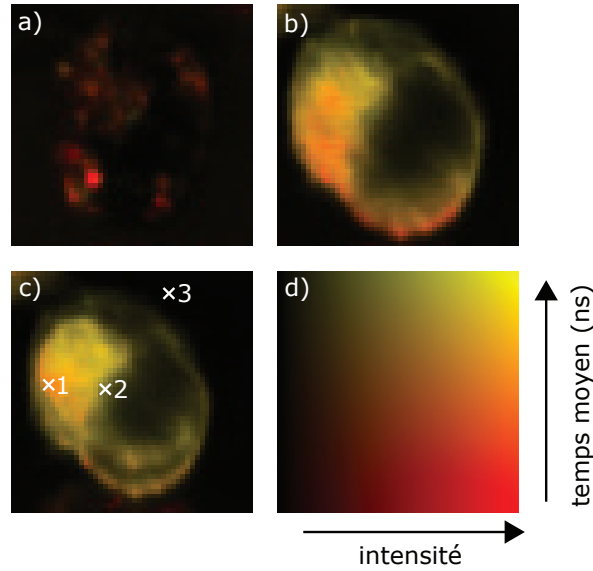


FIGURE 6.6 – Images de 3 différentes phases de la cellule représentée en figure 6.5 en a), b), et c). La taille des images est de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, pour 50×50 pixels. L'échelle représentée en d) donne une couleur selon l'intensité et le temps moyen d'arrivée des photons dans les pixels. Les valeurs minimales et maximales d'intensité et de temps moyens sont répertoriées dans le tableau 6.1 pour chaque image. On observe des variations de morphologie et d'intensité au cours du temps. Pour chaque zone notée par une croix blanche représentée en c), les courbes de déclin ont été extraites et sont comparées sur la figure 6.8.

Des variations nettes dans les temps d'arrivée des photons sont observées selon la position au sein de la cellule. On remarque que les temps moyens d'arrivée des photons obtenus en internalisant les QDs sont plus faibles que ceux obtenus en laissant les QDs libres dans la solution (voir figure 6.8 pour les courbes de déclin et le tableau 6.2 pour les valeurs numériques). En dehors de la solution, le temps plus faible peut être dû à un indice entourant les QDs encapsulés supérieur à celui du PBS. Des études supplémentaires sont nécessaires pour expliquer les différences observées.

TABLE 6.2 – Echelles de couleurs pour l'image en temps de vie de fluorescence présentée en 6.7. τ_{\min} et τ_{\max} représentent les temps moyens minimal et maximal, respectivement, et I_{\min} et I_{\max} les intensités minimale et maximale respectivement.

image	τ_{\min} [ns]	τ_{\max} [ns]	I_{\min} [photons]	I_{\max} [photons]
a	11.25	17.94	$4.96 \cdot 10^3$	$1.80 \cdot 10^5$
b	9.44	18.34	$2.35 \cdot 10^3$	$1.58 \cdot 10^5$
c	8.86	17.4	$7.90 \cdot 10^3$	$1.65 \cdot 10^5$

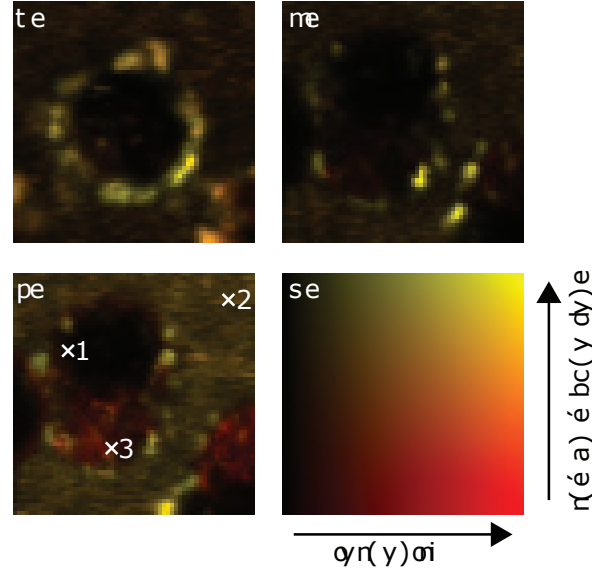


FIGURE 6.7 – Images des 3 différentes phases morphologiques de la cellule sondée lorsque les QDs sont internalisés à l'aide de liposomes. En a), l'image est obtenue en sommant les coupes obtenues de $t = 0$ à $t = 2h30$. En b), de $t = 5h20$ à $t = 8h20$, et en c) de $t = 8h20$ à $t = 15h$. La taille des images est de $30 \times 30 \mu m^2$, pour 60×60 pixels, pour un temps d'intégration de 50 ms/pixel . L'échelle représentée en d) donne une couleur selon l'intensité et le temps moyen d'arrivée des photons dans les pixels. Les valeurs minimales et maximales d'intensité et de temps moyens sont répertoriées dans le tableau 6.2 pour chaque image. Pour chaque zone notée par une croix blanche représentée en c), les courbes de déclin ont été extraites et sont comparées en figure 6.8.

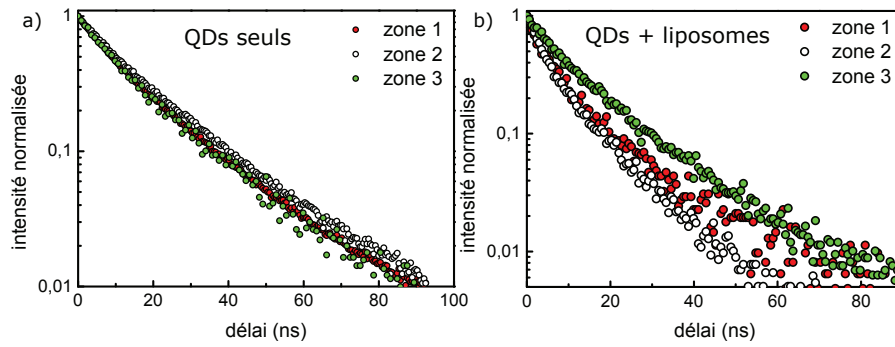


FIGURE 6.8 – Dynamique de relaxation des QD525 à différents endroits dans la cellule. a) Pour des QDs internalisés sans liposomes, et b) pour des QDs internalisés avec des liposomes. Un contraste plus élevé en temps de vie est visible lorsque des liposomes sont utilisés. Chaque courbe correspond à une zone repérée par les croix blanches représentées sur les figures 6.6 et 6.7 pour a) et b) respectivement.

6.3.4 Discussion des résultats

Nous avons montré que des boîtes quantiques colloïdales commerciales de CdSe/ZnS peuvent être internalisées à l'intérieur de cellules. Des variations dans les courbes de déclin ont été observées en fonction de la position des boîtes à l'intérieur de la cellule. Tandis que très peu de signal de luminescence est détecté à l'intérieur du noyau, les boîtes sont facilement imagées à l'intérieur du cytoplasme et sur la membrane de la cellule. Selon la position dans le cytoplasme, le temps moyen d'arrivée des photons sur le détecteur varie.

Pour le protocole 2 d'internalisation (solution de QDs libres), nous avons observé un temps moyen d'arrivée des photons à l'extérieur de la cellule plus court que celui attendu pour des QDs dispersés simplement dans du PBS, avec une différence de l'ordre de ~ 2 ns. On suppose qu'une raison à cette modification peut être la présence de molécules de sérum (FBS) utilisé, qui pourraient se fixer à la surface des QDs initialement en solution [243]. Un étalonnage de la solution de QDs utilisée dans des milieux d'indices différents est nécessaire pour permettre une bonne calibration entre le temps d'arrivée des photons et l'indice de réfraction du milieu.

Cependant, pour ce même protocole d'internalisation, les variations intracellulaires de temps de vie obtenues sont de l'ordre de ~ 3 ns au maximum. En considérant que la sensibilité est la même que celle déterminée en (6.9), de 0, 122 ns/UIR, cela correspond à une variation intracellulaire d'indice maximale de l'ordre de $\Delta n \approx \Delta\tau/\tau^2 S \approx 0.07$ UIR. Cette valeur est cohérente avec la gamme d'indices de réfraction intracellulaires indiquée dans la littérature, de ~ 1.33 à ~ 1.45 [164, 165].

En revanche, pour le protocole 3 (QDs internalisés à l'aide de liposomes), des études supplémentaires sont nécessaires pour expliquer les plus hautes différences de temps de vie observées, de l'ordre de 6 à 9 ns.

Le changement de forme des cellules observées peut avoir plusieurs causes :

- La cellule sondée peut se diviser au cours du temps. Une division cellulaire engendre inévitablement un mouvement des composants cellulaires.
- La cellule peut mourir. Dans ce cas, la membrane plasmique peut être compromise et des changements morphologiques peuvent suivre.

Il faut tout de même mentionner que les boîtes quantiques colloïdales sont sensibles au pH du milieu environnant. Particulièrement, les boîtes possédant des groupements carboxyl (ce qui est le cas ici) peuvent ne pas se disperser de manière homogène dans la cellule, préférant certaines valeurs de pH [9]. Des études complémentaires d'analyse de déclin des boîtes quantiques utilisées dans des milieux de pH différents peuvent être nécessaires pour certifier que la modification de la dynamique de relaxation provient essentiellement de l'indice de réfraction, et non d'une modification de la charge de surface, due à des différences de pH.

Concernant le processus d'internalisation, nous avons observé que le signal de luminescence était bien plus intense lorsque le protocole 2 est utilisé à la place du protocole 3, indiquant que le taux de boîtes dans les liposomes transférées à l'intérieur de la cellule est moins élevé. Étonnamment, nous avons vu un signal de luminescence intense avec le protocole 2, pour les cellules sondées, indiquant une internalisation autonome des boîtes quantiques à l'intérieur de la cellule.

Pour avoir la possibilité de sonder les processus sur des échelles de temps plus rapides

(sans endommager la cellule), il peut être nécessaire d'optimiser la procédure d'internalisation des boîtes à l'intérieur de la cellule, ce qui permettrait d'obtenir plus de signal de luminescence. Un balayage en intensité dure en effet à peu près 2 à 3 minutes dans notre cas (pour une résolution de 500 nm/pixel). Ceci peut être intéressant notamment pour étudier les phases de mutation des cellules, se déroulant d'après nos observations sur des échelles temporelles de quelques minutes.

Nos résultats montrent néanmoins que l'émission (intensité + dynamique de relaxation) des boîtes quantiques peut être un outil efficace pour sonder des processus et états structuraux intracellulaires, sur des échelles de plusieurs dizaines d'heures au moins.

6.4 Conclusion

Au cours de chapitre, nous avons analysé la possibilité pour des boîtes quantiques de CdSe/ZnS solubles dans l'eau d'agir comme nanosondes d'indices de réfraction local, en suivant l'évolution du taux de relaxation de ces émetteurs. Dans une première partie, une étude quantitative a été effectuée, en généralisant le principe du *Figure of Merit* initialement développé pour les nanoparticules plasmoniques aux boîtes quantiques colloïdales. En prenant en compte le volume de sensibilité de ces deux types d'émetteurs, nous avons montré qu'une boîte quantique colloïdale peut détecter jusqu'à moins de 10 molécules de streptavidine si le nombre de photons détectés pour construire la courbe de déclin est supérieur à 10^6 . Cette valeur est comparable à celle obtenue par Nusz *et al.* [214] pour des nanobâtonnets d'or.

Dans une seconde partie, nous avons montré la possibilité d'internaliser ces mêmes boîtes quantiques colloïdales à l'intérieur d'une cellule vivante. La dynamique de relaxation de ces émetteurs a été suivie sur plusieurs heures, permettant d'observer une mutation des cellules sondées, mais aussi des variations spatiales et temporelles des temps moyens d'arrivées des photons. La gamme de variation de temps de vie observée à l'intérieur d'une cellule, en considérant la sensibilité des boîtes quantiques à l'indice, est cohérente avec la variation d'indice intracellulaire indiquée dans la littérature, notamment lorsque l'on utilise une solution de QDs libres pour l'internalisation.

Bien que des tests supplémentaires soient nécessaires pour une meilleure quantification des résultats, ces derniers semblent prometteurs pour de futures applications biologiques. Des boîtes quantiques émettant à des longueurs d'onde distinctes peuvent également être internalisées en même temps, tout en étant fonctionnalisées pour se fixer à différents organites, ce qui permettrait d'obtenir à la fois des informations sur l'organisation structurale, ainsi que sur l'indice de réfraction des composés ciblés.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de pouvoir caractériser l'influence de l'environnement sur les propriétés optiques de boîtes quantiques colloïdales et de nanobâtonnets d'or. Pour les boîtes quantiques colloïdales, le taux de relaxation est particulièrement sensible à la géométrie et la composition du milieu environnant proche.

Les premières études effectuées étaient centrées sur l'étude d'ensemble de boîtes quantiques de CdSe/ZnS. Des mesures en solution ont permis d'identifier le modèle de champ local, celui dit de « la cavité virtuelle » approprié pour la description de l'évolution du taux de relaxation avec l'indice de réfraction du milieu homogène dans lequel sont plongées les boîtes quantiques. En effectuant des moyennes sur boîtes quantiques uniques en milieu hétérogène, nous avons montré qu'une distance caractéristique de sensibilité du milieu peut être définie pour le calcul d'un indice de réfraction effectif. Cette grandeur rend compte des effets de champ local, et peut être calculée selon un modèle sphère dure, donnant une distance caractéristique de ≈ 45 nm pour les boîtes quantiques colloïdales utilisées.

Les travaux se sont ensuite naturellement portés sur l'étude de boîtes quantiques uniques, pour s'affranchir des moyennes d'ensemble pouvant rendre difficile l'interprétation des résultats. Cependant, la dynamique d'émission des boîtes quantiques est complexe, et a nécessité un dispositif optimisé pour l'étude complète de leurs propriétés optiques, notamment pour des projets à plus long terme dans l'équipe. Un microscope confocal dédié à l'étude des propriétés optiques de tels émetteurs a donc été construit durant cette thèse, et décrit en détail. Celui-ci a été monté selon une structure compacte, stable, et versatile dans le choix de l'excitation et de la détection. Grâce à ce dispositif, il est finalement possible d'acquérir simultanément la trace en intensité, le spectre de luminescence, et l'histogramme de déclin d'une boîte quantique unique. Un microscope à force atomique (AFM) a également été couplé au microscope confocal. De cette manière, nous avons construit un système permettant de contrôler de manière réversible l'environnement proche de boîtes uniques, tout en collectant leur luminescence.

Une méthode a été développée pour encapsuler des boîtes quantiques colloïdales en matrice diélectrique. En utilisant un dispositif de Dépôt par Laser Pulsé (PLD), nous avons ainsi montré qu'il existe un jeu de paramètres expérimentaux pour lequel les boîtes peuvent être recouvertes par des films minces d' Y_2O_3 (oxyde d'yttrium), avec une précision de $\sim 1 - 2$ nm. Une fois encapsulées, les boîtes quantiques conservent leurs propriétés optiques. Ces résultats ouvrent la porte à de nouveaux dispositifs optiques à base de boîtes quantiques, celles-ci pouvant être incorporées dans des architectures de

type multicouches constituées de plusieurs matériaux (diélectriques, métalliques, voire semi-conducteurs). Une application de cette méthode a justement été effectuée pour protéger des boîtes quantiques de l'action d'une pointe AFM, en les recouvrant d'un film de ~ 20 nm d' Y_2O_3 . En fonctionnalisant les pointes AFM avec des sphères diélectriques, nous avons ainsi montré qu'il est possible de modifier localement l'environnement autour d'une boîte quantique unique, tout en analysant ses propriétés de luminescence.

Une partie du travail de thèse a concerné l'étude des propriétés optiques de nanobâtonnets d'or. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à la sensibilité de la résonance plasmon de surface longitudinale localisée (LLSPR) à l'environnement diélectrique environnant. En approchant et éloignant de manière contrôlée une interface diélectrique d'un nanobâtonnet d'or unique, nous avons observé une modification réversible de la position spectrale de la LLSPR. Ce décalage spectral est de l'ordre de 50 nm pour une variation d'indice de $\Delta n \approx 0.3$. La distance critique d'influence des nanobâtonnets utilisés est de l'ordre de ~ 100 nm. Cette étude confirme que de telles nanoparticules plasmoniques sont hautement sensibles à l'environnement diélectrique, et que cette sensibilité peut être exploitée pour la détection d'entités moléculaires, ou encore pour sonder la géométrie de nanostructures. Nous avons également reporté un phénomène de décalage spontané vers le rouge de la LLSPR sous illumination, lorsque les nanobâtonnets sont exposés à l'air libre. Ce décalage peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres en seulement quelques minutes. Les études effectuées s'accordent pour conclure sur l'agglomération de composés présents dans l'air, notamment autour des pointes du nanobâtonnet. Cependant, la cause d'une telle agglomération est restée non-déterminée, et des études supplémentaires sont donc nécessaires.

Dans une dernière partie, nous avons comparé les performances des boîtes quantiques à celles de nanobâtonnets d'or en tant que sondes potentielles d'indice de réfraction. Nous avons montré qu'avec les boîtes quantiques colloïdales utilisées, la limite de détection moléculaire est similaire à celle pouvant être obtenue avec des nanobâtonnets. La petite taille des boîtes quantiques favorise leur utilisation pour des applications in-vitro (voire in-vivo) par rapport aux nanobâtonnets. Une application de boîtes quantiques en tant que sondes d'indice de réfraction a finalement été effectuée. Nous avons internalisé des boîtes quantiques colloïdales de CdSe/ZnS dans des cellules pancréatiques cancéreuses, et observé des variations de temps de vie selon la position à l'intérieur des cellules. Les variations observées, considérant la sensibilité du temps de vie aux boîtes, sont en accord avec la gamme de variation d'indice intracellulaire reportée dans la littérature.

Les développements et études effectués au cours de cette thèse sont donc prometteurs pour de nouveaux travaux au sein de l'équipe, en particulier concernant l'étude des propriétés optiques de boîtes quantiques colloïdales uniques. La méthode d'encapsulation combinée à l'action d'une pointe AFM permet d'envisager de multiples applications, d'une part en choisissant le pointe AFM, d'autre part en choisissant le dépôt. L'étude initialement développée pour l'analyse du taux de relaxation de l'exciton peut être étendue à l'influence de l'environnement sur la dynamique de clignotement, ou encore sur la dynamique multiexcitonique, par exemple.

Enfin, les résultats obtenus concernant l'internalisation de boîtes quantiques à l'intérieur de cellules vivantes ouvrent sur une collaboration sur le plus long terme avec Anne-Laure Bulin du Wellman Center for Photomedicine - Harvard Medical School (équipe du

Pr. Tayyaba Hasan), qui cherche à développer des techniques alternatives pour évaluer l'efficacité des traitements anticancéreux sur des co-cultures 3D de nodules cancéreux, en sondant l'indice de réfraction intracellulaire.

Annexe A

Champ rayonné par un dipôle en milieu homogène

Le lecteur intéressé trouvera la dérivation du champ d'un dipôle dans différents ouvrages scientifiques [90, 116]. On commence par écrire les équations de Maxwell, dans un milieu homogène de constante diélectrique ε , ayant une densité de charge libre ρ :

$$\operatorname{div}(\varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}) = \rho \quad (\text{A.1a})$$

$$\operatorname{div}(\vec{B}) = 0 \quad (\text{A.1b})$$

$$\operatorname{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A.1c})$$

$$\operatorname{rot}\left(\frac{\vec{B}}{\mu}\right) = \frac{\partial \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}}{\partial t} + \vec{j} \quad (\text{A.1d})$$

On écrit le moment dipolaire d'une distribution de charges sous la forme :

$$\vec{p}(t) = \sum_n^{\infty} q_n (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_0) \quad (\text{A.2})$$

où \vec{r}_0 est le milieu des deux barycentres des charges positives et négatives, respectivement. Dans le cas où l'extension spatiale de la distribution de charges est suffisamment petite devant l'échelle de variation du champ électromagnétique, le terme dipolaire électrique est le terme dominant dans l'expression du champ généré par la distribution de charges.

A l'instant t , on écrit également la densité de courant microscopique en \vec{r} comme :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_n^{\infty} q_n \dot{\vec{r}}_n(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \quad (\text{A.3})$$

On effectue un développement limité de cette expression au premier ordre (qui correspond à l'approximation dipolaire électrique) autour de $\vec{r}_0 = \vec{0}$, ce qui permet d'écrire :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{d}{dt} \vec{p}(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (\text{A.4})$$

dans l'approximation dipolaire.

On suppose ensuite une dépendance harmonique dans le temps, à la pulsation ω . Donc $\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ et de même pour le moment dipolaire : $\vec{p}(t) = \vec{p} e^{-i\omega t}$. En insérant l'expression de \vec{p} dans l'équation (A.4), on peut tirer l'expression de $\vec{j}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -i\omega \vec{p} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) e^{-i\omega t} \quad (\text{A.5})$$

Au plus bas ordre, toute densité de courant peut donc être vue comme un dipôle oscillant ponctuel, situé au centre de la distribution de charges.

Considérons d'abord les champs en l'absence de toute densité de charge libre ou de courant. On peut écrire le champ sous la forme : $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$, avec \vec{E}_k orthogonal à \vec{k} . Dans ce cas, les équations de Maxwell deviennent, dans un milieu de constante diélectrique ε :

$$\text{div}(\varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}_k) = i\varepsilon_0 \varepsilon \vec{k} \cdot \vec{E}_k = 0 \quad (\text{A.6a})$$

$$\text{div}(\vec{B}_k) = i\vec{k} \cdot \vec{B}_k = 0 \quad (\text{A.6b})$$

$$\text{rot}(\vec{E}_k) = i\vec{k} \times \vec{E}_k = i\omega \vec{B}_k \quad (\text{A.6c})$$

$$\text{rot} \left(\frac{\vec{B}_k}{\mu} \right) = i\vec{k} \times \vec{B}_k = -i\varepsilon_0 \varepsilon \omega \vec{E}_k \quad (\text{A.6d})$$

Si on applique l'opérateur rotationnel sur l'équation (A.6c), on écrit :

$$\text{rot}\{\text{rot}(\vec{E}_k)\} = i\omega\{\text{rot}(\vec{B}_k)\} \quad (\text{A.7})$$

Il suffit à ce stade d'utiliser l'identité mathématique sur le double produit vectoriel :

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}_k) = (\vec{k} \cdot \vec{E}_k) \vec{k} - (\vec{k} \cdot \vec{k}) \vec{E}_k \quad (\text{A.8})$$

La première équation de Maxwell (A.6a) nous donne une condition sur le produit scalaire $\vec{k} \cdot \vec{E}_k = 0$. En introduisant dans cette expression la dernière équation de Maxwell (A.6d), on arrive à la relation de dispersion du vide bien connue :

$$k^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} \quad (\text{A.9})$$

que l'on peut écrire comme : $k = n\omega/c = nk_0$, avec $n = \sqrt{\varepsilon}$ l'indice de réfraction du milieu. On a donc la relation de dispersion pour une onde plane monochromatique

se déplaçant dans un milieu homogène et isotrope sans charges ou densités de courant libres.

Les ondes planes forment une base de décomposition d'une onde électromagnétique quelconque. On peut ainsi exprimer toute onde E.M comme une superposition d'ondes planes de vecteur d'onde \vec{k} . C'est ce que nous allons faire pour le champ d'un dipôle en milieu homogène.

On considère un dipôle en $\vec{r}_0 = (0, 0, 0)$ pour simplifier, sans perte de généralité. Le champ est supposé harmonique dans le temps, on écrit donc $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r})e^{(-i\omega t)}$. On introduit la densité de courant (A.5) dans les équations de Maxwell (A.1). On obtient alors :

$$\vec{\text{rot}}(\vec{\text{rot}}\vec{E}(\vec{r})) = \omega^2\mu(\vec{p}\delta(\vec{r}) + \varepsilon_0\varepsilon\vec{E}(\vec{r})) \quad (\text{A.10})$$

On passe dans l'espace de Fourier, ce qui revient à écrire le champ sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \vec{E}(\vec{k})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}d^3\vec{k} \quad (\text{A.11})$$

Introduit dans l'équation de Maxwell (A.10), on a :

$$\vec{\text{rot}}(\vec{\text{rot}}\vec{E}(\vec{k})) = -\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}(\vec{k})) = \omega^2\mu(\vec{p} + \varepsilon_0\varepsilon\vec{E}(\vec{k})) \quad (\text{A.12})$$

On utilise ensuite l'identité mathématique (A.8), puis on égalise avec l'équation (A.10) dans l'espace de Fourier, ce qui donne :

$$\omega^2\mu(\vec{p} + \varepsilon_0\varepsilon\vec{E}(\vec{k})) = -\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k})) + k^2\vec{E}(\vec{k}) \quad (\text{A.13})$$

En multipliant l'équation (A.13) par \vec{k} , on obtient une expression de $\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k})$:

$$\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k}) = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon}\vec{p} \cdot \vec{k} \quad (\text{A.14})$$

L'expression (A.14) peut alors être introduite dans (A.13), qui permet d'obtenir l'expression des amplitudes d'ondes planes $\vec{E}(\vec{k})$:

$$\vec{E}(\vec{k}) = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon(k^2 - \varepsilon k_0^2)}(\varepsilon k_0^2\vec{p} - \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{p})) \quad (\text{A.15})$$

dans un milieu tel que $\mu = \mu_0$, sachant que $k_0 = \omega/c$. En introduisant l'expression obtenue dans (A.11), on obtient alors :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{(k^2 - \varepsilon k_0^2)}(\varepsilon k_0^2\vec{p} - \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{p})) \quad (\text{A.16})$$

La décomposition en ondes planes présente de nombreux avantages, le principal étant la possibilité de calculer en partie analytiquement le champ créé par un dipôle proche d'une interface, ou dans des milieux multicouches.

Ici, nous focalisons l'étude sur le cas d'un dipôle en milieu homogène. On passe donc l'expression (A.16) en coordonnées sphériques (k, ϕ, θ) telles que $\vec{k} \cdot \vec{r} = kr \cos \theta$. On remarque également que $\text{grad}[\text{div}(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}})] = -\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{p})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, ce qui permet d'obtenir :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} (\varepsilon k_0^2 + \text{graddiv}) \vec{p} \int_0^\infty dk k^2 \int_0^\pi \frac{d\theta \sin \theta}{(2\pi)^2} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(k^2 - \varepsilon k_0^2)} \quad (\text{A.17})$$

où l'intégration sur ϕ donne 2π . L'intégration sur θ peut être faite simplement, donnant :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} (\varepsilon k_0^2 - \text{graddiv}) \frac{\vec{p}}{ir} \int_{-\infty}^\infty dk k \frac{e^{(ikr)}}{(k^2 - \varepsilon k_0^2)} \quad (\text{A.18})$$

Finalement, l'intégration sur k est faite dans le plan complexe à l'aide du théorème des résidus et du théorème de Cauchy, donnant le résultat importante du champ rayonné par un dipôle :

$$\vec{E}(\vec{r}) = k_0^2 k \left[\left(-1 - \frac{3i}{kr} + \frac{3}{(kr)^2} \right) \hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{p}) + \left(1 + \frac{i}{kr} - \frac{1}{(kr)^2} \right) \vec{p} \right] \frac{e^{ikr}}{kr} \quad (\text{A.19})$$

Annexe B

Spectroscopie des lignes noires, ou M-lines

La spectroscopie des lignes noires, ou M-lines, est une méthode d'analyse des propriétés optogéométriques d'un guide d'onde planaire [252] : c'est à dire son épaisseur e et son indice de réfraction n_1 . Elle est non destructive, reproductible, relativement précise et repose sur les principes de l'optique guidée, la propagation d'ondes électromagnétiques et l'effet tunnel optique. Cette technique est particulièrement utile pour vérifier ou analyser les films déposés par PLD (voir section 4.2). Connaissant le temps et l'épaisseur d'un film, on peut en effet remonter au taux de dépôt, caractéristique des conditions expérimentales.

Le film étudié est considéré comme un guide d'onde d'indice n_1 , déposé sur un substrat d'indice n_2 , et sous un superstrat d'indice n_0 (généralement l'air). A partir des équations de Maxwell, on montre que seuls certains modes sont susceptibles de se propager à l'intérieur du film, différents dans le cas Transverse Electrique (TE) ou Transverse

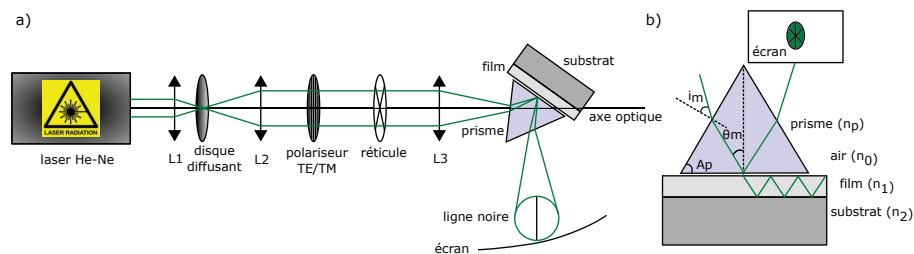


FIGURE B.1 – a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie M-lines. b) Tracé du trajet des rayons à l'intérieur du prisme, conduisant à l'observation des lignes noires sur l'écran.

Magnétique (TM)¹. Ceux-ci sont donnés par :

modes TE :

$$\frac{2\pi e}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - N_m^2} = \operatorname{atg} \left(\sqrt{\frac{\sqrt{N_m^2 - n_0^2}}{\sqrt{n_1^2 - N_m^2}}} \right) + \operatorname{atg} \left(\sqrt{\frac{\sqrt{N_m^2 - n_2^2}}{\sqrt{n_1^2 - N_m^2}}} \right) + m\pi \quad (\text{B.1})$$

modes TM :

$$\frac{2\pi e}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - N_m^2} = \operatorname{atg} \left(\frac{n_1^2}{n_0^2} \sqrt{\frac{\sqrt{N_m^2 - n_0^2}}{\sqrt{n_1^2 - N_m^2}}} \right) + \operatorname{atg} \left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \sqrt{\frac{\sqrt{N_m^2 - n_2^2}}{\sqrt{n_1^2 - N_m^2}}} \right) + m\pi$$

où $N_m = n_2 \sin \theta_m$ représente l'indice effectif du mode m (entier positif), avec θ_m l'angle de réflexion à l'intérieur du guide, et e son épaisseur. On constate plusieurs choses. Tout d'abord, seules certaines valeurs de θ_m permettent la propagation d'un mode. Ensuite, celles-ci dépendent de l'épaisseur du film guidant, des différents indices de réfraction et de la longueur d'onde. En fait, on retiendra trois points essentiels dans la caractérisation par M-lines :

- Il existe une valeur seuil d'épaisseur pour observer les modes.
- Plus l'épaisseur augmente, et plus le nombre de modes augmente.
- Pour déterminer l'épaisseur du film et ses indices en TE et TM, il est nécessaire d'avoir au moins deux modes TE et deux modes TM.

Ainsi, l'idée consiste à déterminer expérimentalement les valeurs de N_m afin de remonter à l'épaisseur et à l'indice du film. Le dispositif expérimental est représenté en B.1. Une source monochromatique (laser He-Ne, $\lambda = 594 \text{ nm}$) est dépolarisée et homogénéisée par un disque diffusant rotatif, avant d'être focalisée sur un prisme isocèle (LASF35), permettant un "couplage par prisme". Ce dernier est placé sur un goniomètre permettant de modifier l'angle d'incidence du faisceau. Le lien entre l'angle de réflexion totale θ_m et l'angle d'incidence du faisceau i_m sur le prisme d'angle au sommet A_p est donné par la relation :

$$\theta_m = A_p + \operatorname{asin} \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \quad (\text{B.2})$$

avec n_p l'indice du prisme. On cherche alors les angles d'incidence pour lesquels l'onde sera transmise du prisme vers le film par couplage d'ondes évanescentes. Il s'ensuit une excitation des modes optiques de propagation à l'intérieur du film. Finalement, en balayant plusieurs angles d'incidence, on observe une réflexion totale du faisceau, sauf pour les angles de couplage correspondant à l'injection dans le film, qui engendreront l'apparition d'une ligne noire dans la tache de réflexion. Un réticule permet de pointer ces traits sur l'écran et déduire l'angle d'incidence i_m et donc l'indice effectif de chaque mode par la relation (B.1).

1. Le cas TE correspond au champ électrique normal au plan d'incidence de l'onde sur la surface, tandis que le cas TM correspond au cas où le champ magnétique est transverse au plan d'incidence de l'onde sur la surface

Annexe C

Théorie du milieu effectif

La théorie du milieu effectif est un problème récurrent en physique et a été développée pour décrire les propriétés optiques de matériaux composites [109]. L'idée consiste à décrire par le moyen d'une constante diélectrique effective moyenne les effets d'écrantage qui interviennent lors du mélange au sein d'un matériau de plusieurs phases diélectriques différentes. Le champ local varie fortement à l'intérieur d'un matériau selon la position des différents constituants, leur forme, taille, et constante diélectrique. Le champ local ressenti par un émetteur et qui gouvernera sa dynamique de relaxation sera donc dépendant de la position de l'émetteur au sein d'un milieu hétérogène à l'échelle nanométrique.

Dans l'approximation quasi-statique, la théorie du milieu effectif s'applique dans le domaine du visible pour des matériaux nanocomposites pour lesquels les constituants sont bien plus petits que la longueur d'onde optique considérée, mais également suffisamment grands pour être caractérisés par leur propre constante diélectrique. La modification du temps de vie radiatif causé par des effets de champ-local a été analysée théoriquement et expérimentalement pour plusieurs types d'émetteurs dans le cadre de la théorie du milieu effectif [95] : terres-rares [98, 169], molécules [253], boîtes quantiques [157].

Le calcul d'une constante diélectrique effective ε d'un matériau peut être effectuée à partir de l'expression de Clausius-Mossotti (1.39) dérivée au chapitre 1 dans l'approximation quasi-statique. Si on suppose que deux constituants de polarisabilités α_a et α_b sont répartis selon les densités volumiques n_a et n_b aux différents sites de la matrice du matériau hétérogène, on a la constante diélectrique ε du matériau donnée par [93, 254] :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}(n_a\alpha_a + n_b\alpha_b) \quad (\text{C.1})$$

Cette expression se généralise ensuite pour des constituants inclus dans un milieu hôte de constante diélectrique ε_h , toujours à partir de l'expression de Clausius-Mossotti, et on obtient l'équation [93] :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h} \quad (\text{C.2})$$

Si l'un des constituants est le milieu hôte ($\varepsilon_h = \varepsilon_a$ ou bien $\varepsilon_h = \varepsilon_b$), alors on obtient

l'expression dite de Maxwell Garnett, valable lorsqu'un des composants est dans une phase diluée par rapport à l'autre.

Dans le cas où le milieu hôte est le vide, l'expression est connue sous le nom du milieu effectif de Lorentz-Lorenz [96]. Dans ce cas, les atomes sont mélangés à l'échelle atomique et chaque entité diélectrique est supposée immergée dans le vide de constante diélectrique $\varepsilon = 1$.

Enfin, dans le cas où il est difficile de définir quel constituant joue le rôle de « milieu hôte » par rapport à l'autre, ou quand les fractions volumiques de l'un ou de l'autre des composants sont comparables, on peut générer une équation autocohérente en supposant chaque constituant comme inclus dans le milieu effectif ($\varepsilon_h = \varepsilon$).

Cette expression est celle du milieu effectif de Bruggeman, généralement appelée Approximation du Milieu Effectif (AME), et donne comme équation pour ε , pour un milieu à deux composants :

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} \quad \text{Bruggeman} \quad (\text{C.3})$$

L'expression de Maxwell Garnett s'applique pour des inclusions sphériques dispersées dans un milieu hôte, tandis que l'expression de Bruggeman s'applique pour des milieux désordonnés, sans prédominance d'une phase par rapport à une autre et évite donc la distinction entre « inclusion » et milieu « hôte » parfois arbitraire.

La valeur de la constante diélectrique calculée est caractéristique des charges d'écrantage présentes dans le système composite. On distingue deux cas extrêmes d'écrantage pour des matériaux biphasiques : i) seulement des interfaces diélectriques perpendiculaires au champ électrique sont présentes (écrantage maximal) et ii) seulement des interfaces diélectriques parallèles au champ électrique sont présentes (écrantage minimal). On considère un matériau multicouches composé de 2 constituants a et b , de fractions volumiques f_a et f_b et de constantes diélectriques ε_a et ε_b respectivement. On a dans le premier et dans le deuxième cas, respectivement :

$$\varepsilon^{-1} = f_a \varepsilon_a^{-1} + f_b \varepsilon_b^{-1} \quad (\text{C.4a})$$

$$\varepsilon = f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b \quad (\text{C.4b})$$

Les équations (C.4a) et (C.4b) sont les deux limites extrêmes absolues de la constante diélectrique ε , connues sous le nom de limites de Wiener [109]. Finalement, toutes les expressions dérivées ci-dessus peuvent être résumées pour un matériau composé de deux constituants en introduisant un paramètre d'écrantage $q \in [0; 1]$, et en écrivant [93] :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_a \varepsilon_b + Q \varepsilon_h (f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b)}{Q \varepsilon_h + (f_a \varepsilon_b + f_b \varepsilon_a)} \quad \text{avec} \quad Q = \frac{1 - q}{q} \quad (\text{C.5})$$

On retrouve les expressions (C.4a) et (C.4b) pour $q = 1$ et $q = 0$. De la même manière, pour un milieu isotrope à trois dimensions, on a $q = 1/3$, et on retrouve l'expression de Maxwell Garnett en remplaçant $\varepsilon_h = \varepsilon_{a,b}$ et l'expression du milieu effectif de Bruggeman pour $\varepsilon_h = \varepsilon$.

Annexe D

Les nanobâtonnets d'or

D.1 Surface contaminée

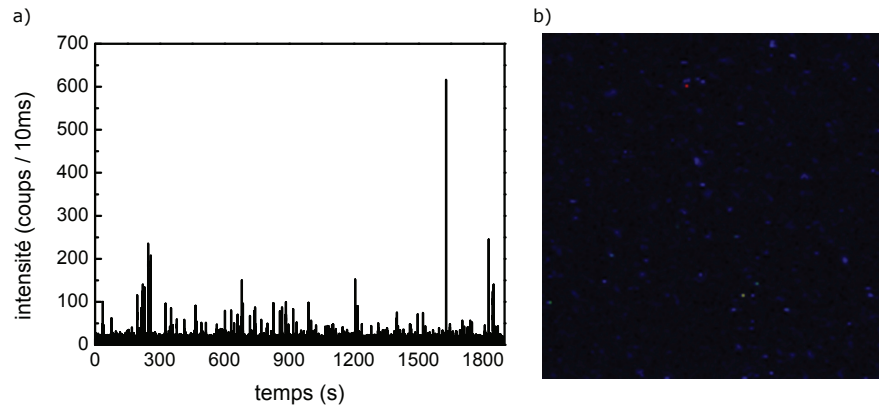


FIGURE D.1 – Visualisation par luminescence de la dégradation de la qualité de surface d'un substrat déposé à l'air ambiant pendant plusieurs heures. L'intensité d'excitation est de 16 kW/cm^2 . a) Trace en intensité à un endroit aléatoire de la surface, mettant en évidence le passage d'entités luminescentes. b) Cartographie de luminescence de la surface ($20 \times 20 \text{ μm}^2$, 200×200 pixels, temps d'intégration de 5 ms/pixel).

La figure D.1 montre la présence de composés dans l'air ambiant pouvant être à l'origine du décalage observé vers le rouge de la LLSPR. La cartographie en luminescence représentée a été effectuée sur la surface d'un substrat (nettoyé au préalable) laissé plusieurs heures à l'air libre. On observe clairement la présence de spots de luminescence. La cartographie effectuée est de $20 \times 20 \text{ μm}^2$. La trace en intensité représentée a été mesurée à un endroit aléatoire du substrat, montrant le passage successifs de composés luminescents au-dessus du spot d'excitation.

D.2 Estimation de l'augmentation de la température d'une nanoparticule d'or

L'augmentation maximale de température ΔT à la surface d'un nanobâtonnet d'or peut être estimée par la formule [255] :

$$\Delta T = \frac{\sigma_{NB} I_{exc}}{4\pi\kappa R} \quad (D.1)$$

où I_{exc} est l'intensité d'excitation, σ_{NB} est la section efficace d'absorption du nanobâtonnet, κ est la conductivité thermique du milieu, et R le rayon équivalent de la particule. Une estimation raisonnable de la section efficace est de 1000 nm^2 [256]. Pour la conductivité thermique, on prend pour moitié celle de l'air ($\kappa_{air} = 0.026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et pour autre moitié celle du verre ($\kappa_{verre} = 1.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), soit une conductivité moyenne de $\kappa = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'intensité d'excitation est estimée à partir d'un ajustement gaussien d'un spot de luminescence, donnant un double écart type de 260 nm. Pour une puissance de 20 μW envoyée sur l'échantillon, cela correspond typiquement à une intensité de l'ordre de 10 kW/cm^2 .

Le rayon équivalent est déterminé considérant le volume du nanobâtonnet à partir des mesures de ses axes transverse et longitudinal (17 et 45 nm respectivement). Le volume de l'ellipsoïde correspond à celui d'une sphère de rayon $\approx 12 \text{ nm}$.

Ces valeurs introduites dans l'équation (D.1), on trouve une élévation de température de l'ordre de $\approx 1 \text{ K}$. Tout au plus, aux puissances d'excitation utilisées dans ces expériences, l'élévation de température à la surface du nanobâtonnet est donc de quelques Kelvins, nettement inférieure à celle nécessaire avant d'engendrer un changement de forme (de l'ordre de plusieurs dizaines de Kelvins pour des nanobâtonnets similaires) [59].

D.3 Nanobâtonnets sous atmosphère inerte

La cellule fluïdique utilisée est présentée en figure D.2. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère sur lequel les surfaces de verre adhèrent. Afin de purger les gaz de traces éventuelles d'eau, le conduit est plongé dans une cuve remplie d'azote liquide à 70 K. Les nanobâtonnets sont disposés sur le substrat inférieur, et sont à une distance de l'ordre de ~ 1 mm de la surface supérieure.

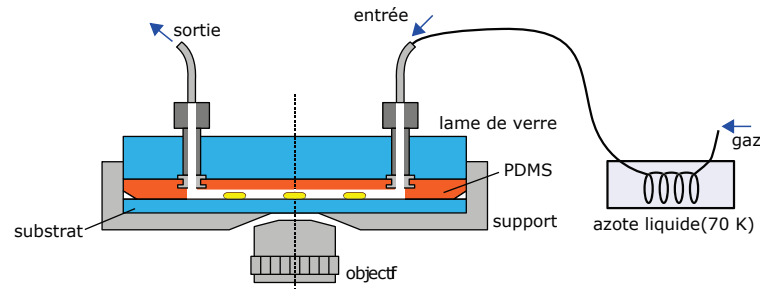


FIGURE D.2 – Schéma de la cellule utilisée pour les expériences sous atmosphère inerte.

La figure D.3 présente l'évolution de la position de la LLSPR pour des nanobâtonnets sous azote et sous hélium. La cellule fluïdique présentée en figure D.2 est utilisée. Les expériences sont effectuées sur deux nanobâtonnets uniques pour chaque atmosphère, sous une intensité d'excitation de 16 kW/cm^2 . On observe que sous hélium, la position reste relativement constante. La faible variation observée sous azote est attribuée à la présence de particules au sein du tuyau d'arrivée de gaz. Néanmoins, la dynamique d'évolution de la LLSPR reste nettement différente de celle reportée sous air ambiant.

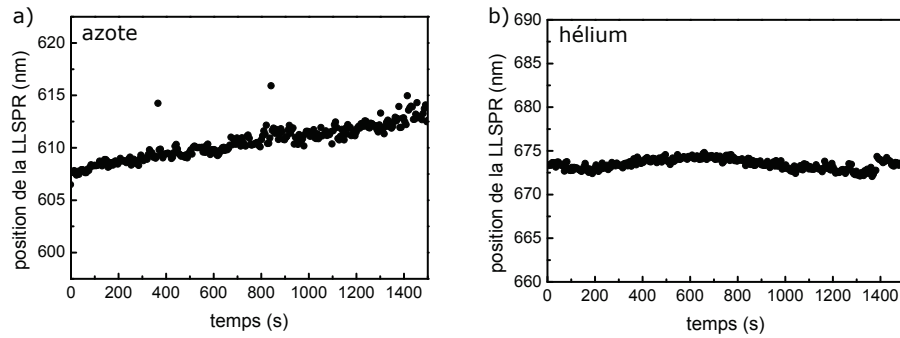


FIGURE D.3 – Evolution de la position de la LLSPR de deux nanobâtonnets uniques sous atmosphère contrôlée, a) sous flux continu d'azote et b), sous flux continu d'hélium.

Bibliographie

- [1] J. L. West and N. J. Halas, "Engineered Nanomaterials for Biophotonics Applications : Improving Sensing, Imaging, and Therapeutics," *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 285–292, 2003. PMID : 14527314.
- [2] M. De, P. S. Ghosh, and V. M. Rotello, "Applications of Nanoparticles in Biology," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 4225–4241, 2008.
- [3] B. Mu, J. Zhang, T. P. McNicholas, N. F. Reuel, S. Kruss, and M. S. Strano, "Recent Advances in Molecular Recognition Based on Nanoengineered Platforms," *Accounts of Chemical Research*, vol. 47, no. 4, pp. 979–988, 2014. PMID : 24467652.
- [4] F. Kulzer, T. Xia, and M. Orrit, "Single Molecules as Optical Nanoprobes for Soft and Complex Matter," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 5, pp. 854–866, 2010.
- [5] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess, "Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution," *Science*, vol. 313, no. 5793, pp. 1642–1645, 2006.
- [6] W. E. Moerner and M. Orrit, "Illuminating Single Molecules in Condensed Matter," *Science*, vol. 283, no. 5408, pp. 1670–1676, 1999.
- [7] J. Kirstein, B. Platschek, C. Jung, R. Brown, T. Bein, and C. Brauchle, "Exploration of nanostructured channel systems with single-molecule probes," *Nat Mater*, vol. 6, pp. 303–310, Apr. 2007.
- [8] P. Guyot-Sionnest, "Colloidal quantum dots," *Comptes Rendus Physique*, vol. 9, no. 8, pp. 777 – 787, 2008. Recent advances in quantum dot physics / Nouveaux développements dans la physique des boîtes quantiques.
- [9] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing," *Nat Mater*, vol. 4, pp. 435–446, June 2005.
- [10] C. M. Evans, L. C. Cass, K. E. Knowles, D. B. Tice, R. P. Chang, and E. A. Weiss, "Review of the synthesis and properties of colloidal quantum dots : the evolving role of coordinating surface ligands," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 65, no. 13, pp. 2391–2414, 2012.

- [11] A. P. Alivisatos, W. Gu, and C. Larabell, "Quantum Dots as Cellular Probes," *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 7, no. 1, pp. 55–76, 2005. PMID : 16004566.
- [12] R. C. Somers, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, "CdSe nanocrystal based chem-/bio- sensors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, pp. 579–591, 2007.
- [13] D. A. Wheeler and J. Z. Zhang, "Exciton Dynamics in Semiconductor Nanocrystals," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 21, pp. 2878–2896, 2013.
- [14] H. M. Fan, Z. H. Ni, Y. P. Feng, X. F. Fan, J. L. Kuo, Z. X. Shen, and B. S. Zou, "High pressure photoluminescence and Raman investigations of CdSe-ZnS core/shell quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 2, pp. –, 2007.
- [15] Z. Li, L. Wang, B. Liu, J. Wang, B. Liu, Q. Li, B. Zou, T. Cui, Y. Meng, H.-k. Mao, Z. Liu, and J. Liu, "The structural transition behavior of CdSe/ZnS core/shell quantum dots under high pressure," *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 5, pp. 1149–1153, 2011.
- [16] P. Jorge, C. Maule, A. Silva, R. Benrashid, J. Santos, and F. Farahi, "Dual sensing of oxygen and temperature using quantum dots and a ruthenium complex," *Analytica Chimica Acta*, vol. 606, no. 2, pp. 223 – 229, 2008.
- [17] J. M. C.-F. andez, R. Pereiro, and A. Sanz-Medel, "The use of luminescent quantum dots for optical sensing," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 25, no. 3, pp. 207 – 218, 2006.
- [18] L. Carlini and J. L. Nadeau, "Uptake and processing of semiconductor quantum dots in living cells studied by fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM)," *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 1714–1716, 2013.
- [19] P. Lunnemann, F. T. Rabouw, R. J. A. van Dijk-Moes, F. Pietra, D. Vanmaekelbergh, and A. F. Koenderink, "Calibrating and Controlling the Quantum Efficiency Distribution of Inhomogeneously Broadened Quantum Rods by Using a Mirror Ball," *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 5984–5992, 2013. PMID : 23802654.
- [20] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier, "Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 107403, Sep 2004.
- [21] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J.-M. Frigerio, J.-P. Hermier, and A. Maître, "Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface," *Opt. Express*, vol. 18, pp. 7440–7455, Mar 2010.
- [22] S. Buckley, K. Rivoire, and J. Vuckovic, "Engineered quantum dot single-photon sources," *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 12, p. 126503, 2012.
- [23] S. A. Khan, G. T. Smith, F. Seo, and A. K. Ellerbee, "Label-free and non-contact optical biosensing of glucose with quantum dots," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 64, no. 0, pp. 30 – 35, 2015.
- [24] J. Bao and M. G. Bawendi, "A colloidal quantum dot spectrometer," *Nature*, vol. 523, pp. 67–70, July 2015.

- [25] S. A. Empedocles and M. G. Bawendi, "Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots," *Science*, vol. 278, no. 5346, pp. 2114–2117, 1997.
- [26] C. Ropp, Z. Cummins, S. Nah, J. T. Fourkas, B. Shapiro, and E. Waks, "Nanoscale imaging and spontaneous emission control with a single nano-positioned quantum dot," *Nat Commun*, vol. 4, pp. 1447–, Feb. 2013.
- [27] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, "Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 4843–4856, Aug 1996.
- [28] G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, "Quantum-dot optical temperature probes," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 17, pp. 3555–3557, 2003.
- [29] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, "Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 257404, Jun 2003.
- [30] J. Frenkel, "On the Transformation of light into Heat in Solids. I," *Phys. Rev.*, vol. 37, pp. 17–44, Jan 1931.
- [31] A. L. Efros and M. Rosen, "The electronic structure of semiconductor nanocrystals 1," *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, pp. 475–521, 2000.
- [32] N. B. D. phil., "I. On the constitution of atoms and molecules," *Philosophical Magazine Series 6*, vol. 26, no. 151, pp. 1–25, 1913.
- [33] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size series of highly luminescent nanocrystallites," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475, 1997.
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 1996.
- [35] M. Bawendi, "Synthesis and Spectroscopy of II-VI Quantum Dots : An Overview," in *Confined Electrons and Photons* (E. Burstein and C. Weisbuch, eds.), vol. 340 of *NATO ASI Series*, pp. 339–356, Springer US, 1995.
- [36] R. G. Wheeler and J. O. Dimmock, "Exciton Structure and Zeeman Effects in Cadmium Selenide," *Phys. Rev.*, vol. 125, pp. 1805–1815, Mar 1962.
- [37] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3873–3876, Oct 1996.
- [38] A. L. Efros and A. L. Efros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere," *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, vol. 16, no. 7, pp. 772–775, 1982.
- [39] L. E. Brus, "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 5566–5571, 1983.
- [40] S. Sapra and D. D. Sarma, "Evolution of the electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 125304, Mar 2004.

- [41] V. I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition (Laser and Optical Science and Technology)*. CRC Press, 2010.
- [42] D. J. Norris and M. G. Bawendi, "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 16338–16346, Jun 1996.
- [43] Y. Wang and N. Herron, "Nanometer-sized semiconductor clusters : materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 2, pp. 525–532, 1991.
- [44] A. I. Ekimov, I. A. Kudryavtsev, A. L. Efros, T. V. Yazeva, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, A. V. Rodina, D. Ricard, and C. Flytzanis, "Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, pp. 100–107, Jan 1993.
- [45] J. M. Luttinger and W. Kohn, "Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields," *Phys. Rev.*, vol. 97, pp. 869–883, Feb 1955.
- [46] A. Szemjonov, T. Pauporte, I. Ciofini, and F. Labat, "Investigation of the bulk and surface properties of CdSe : insights from theory," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 23251–23259, 2014.
- [47] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.
- [48] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 2, pp. 468–471, 1996.
- [49] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996.
- [50] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, "Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture," *Nano Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 207–211, 2001.
- [51] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, "Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion," *Nano Letters*, vol. 2, no. 7, pp. 781–784, 2002.
- [52] S. Christodoulou, G. Vaccaro, V. Pinchetti, F. De Donato, J. Q. Grim, A. Casu, A. Genovese, G. Vicidomini, A. Diaspro, S. Brovelli, L. Manna, and I. Moreels, "Synthesis of highly luminescent wurtzite CdSe/CdS giant-shell nanocrystals using a fast continuous injection route," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 3439–3447, 2014.
- [53] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, and M. G. Bawendi, "Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking," *Nat Mater*, vol. 12, pp. 445–451, May 2013.

- [54] B. N. Pal, Y. Ghosh, S. Brovelli, R. Laocharoensuk, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, "Giant CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots As Efficient Electroluminescent Materials : Strong Influence of Shell Thickness on Light-Emitting Diode Performance," *Nano Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 331–336, 2012. PMID : 22148981.
- [55] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, "Giant Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 15, pp. 5026–5027, 2008. PMID : 18355011.
- [56] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, and U. Resch-Genger, "Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots : Suitable Procedures and Achievable Uncertainties," *Analytical Chemistry*, vol. 81, no. 15, pp. 6285–6294, 2009. PMID : 19572552.
- [57] T. Senden, F. T. Rabouw, and A. Meijerink, "Photonic Effects on the Radiative Decay Rate and Luminescence Quantum Yield of Doped Nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1801–1808, 2015. PMID : 25584627.
- [58] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, and M. Orrit, "Correlated Absorption and Photoluminescence of Single Gold Nanoparticles," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 8, pp. 1536–1541, 2011.
- [59] M. Yorulmaz, S. Khatua, P. Zijlstra, A. Gaiduk, and M. Orrit, "Luminescence Quantum Yield of Single Gold Nanorods," *Nano Letters*, vol. 12, no. 8, pp. 4385–4391, 2012. PMID : 22775068.
- [60] P. Zijlstra, P. M. R. Paulo, and M. Orrit, "Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod," *Nat Nano*, vol. 7, pp. 379–382, June 2012.
- [61] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, "Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 17, pp. 2793–2795, 2003.
- [62] S. Brovelli, R. Schaller, S. Crooker, F. García-Santamaría, Y. Chen, R. Viswanatha, J. Hollingsworth, H. Htoon, and V. Klimov, "Nano-engineered electron-hole exchange interaction controls exciton dynamics in core-shell semiconductor nanocrystals," *Nat Commun*, vol. 2, pp. 280–, Apr. 2011.
- [63] A. L. Efros, V. Kharchenko, and M. Rosen, "Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots : Role of Auger-like processes," *Solid State Communications*, vol. 93, no. 4, pp. 281 – 284, 1995.
- [64] S. V. Kilina, A. J. Neukirch, B. F. Habenicht, D. S. Kilin, and O. V. Prezhdo, "Quantum Zeno Effect Rationalizes the Phonon Bottleneck in Semiconductor Quantum Dots," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 180404, May 2013.
- [65] V. I. Klimov, "Multicarrier Interactions in Semiconductor Nanocrystals in Relation to the Phenomena of Auger Recombination and Carrier Multiplication," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 5, no. 1, pp. 285–316, 2014.

- [66] A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer, P. Lodahl, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, "Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots : Interpretation of exponential decay models," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 035329, jan 2007.
- [67] D. Ratchford, K. Dziatkowski, T. Hartsfield, X. Li, Y. Gao, and Z. Tang, "Photoluminescence dynamics of ensemble and individual CdSe/ZnS quantum dots with an alloyed core/shell interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 10, pp. –, 2011.
- [68] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals," *Nature*, vol. 383, pp. 802–804, Oct. 1996.
- [69] A. L. Efros and M. Rosen, "Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1110–1113, Feb 1997.
- [70] S. Rosen, O. Schwartz, and D. Oron, "Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 157404, Apr 2010.
- [71] K. Lidke, B. Rieger, T. Jovin, and R. Heintzmann, "Superresolution by localization of quantum dots using blinking statistics," *Opt. Express*, vol. 13, pp. 7052–7062, Sep 2005.
- [72] Y. Wang, G. Fruehwirth, E. Cai, T. Ng, and P. R. Selvin, "3D Super-Resolution Imaging with Blinking Quantum Dots," *Nano Letters*, vol. 13, no. 11, pp. 5233–5241, 2013. PMID : 24093439.
- [73] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko, and R. A. Marcus, "Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires," *Nat Phys*, vol. 4, pp. 519–522, July 2008.
- [74] R. Verberk, J. Chon, M. Gu, and M. Orrit, "Environment-dependent blinking of single semiconductor nanocrystals and statistical aging of ensembles," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 26, no. 1–4, pp. 19 – 23, 2005. International Conference on Quantum Dots.
- [75] F. Cichos, C. von Borczyskowski, and M. Orrit, "Power-law intermittency of single emitters," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 12, pp. 272–284, dec 2007.
- [76] J. Houel, Q. T. Doan, T. Cajgfinger, G. Ledoux, D. Amans, A. Aubret, A. Dominjon, S. Ferriol, R. Barbier, M. Nasilowski, E. Lhuillier, B. Dubertret, C. Dujardin, and F. Kulzer, "Autocorrelation Analysis for the Unbiased Determination of Power-Law Exponents in Single-Quantum-Dot Blinking," *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 886–893, 2015. PMID : 25549009.
- [77] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahhan, "Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 120601, Mar 2003.
- [78] E. Lutz, "Power-Law Tail Distributions and Nonergodicity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 190602, Nov 2004.

- [79] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, "Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence," *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 184, no. 999, pp. 390–407, 1945.
- [80] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi, "Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 205316, May 2001.
- [81] C. H. Crouch, O. Sauter, X. Wu, R. Purcell, C. Querner, M. Drndic, and M. Pelton, "Facts and Artifacts in the Blinking Statistics of Semiconductor Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1692–1698, 2010. PMID : 20364845.
- [82] K. L. Knappenberger, D. B. Wong, Y. E. Romanyuk, and S. R. Leone, "Excitation Wavelength Dependence of Fluorescence Intermittency in CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots," *Nano Letters*, vol. 7, no. 12, pp. 3869–3874, 2007. PMID : 17994781.
- [83] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, and A. Mews, "Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 137401, Mar 2002.
- [84] B. R. Fisher, H. J. Eisler, N. E. Stott, and M. G. Bawendi, "Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 143–148, jan 2004.
- [85] A. A. Cordones, T. J. Bixby, and S. R. Leone, "Direct Measurement of Off-State Trapping Rate Fluctuations in Single Quantum Dot Fluorescence," *Nano Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3366–3369, 2011. PMID : 21732607.
- [86] Y.-S. Park, W. K. Bae, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, "Auger Recombination of Biexcitons and Negative and Positive Trions in Individual Quantum Dots," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7288–7296, 2014. PMID : 24909861.
- [87] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbruck, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, and V. I. Klimov, "Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots," *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 908, jun 2012.
- [88] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbruck, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, "Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots," *Nature*, vol. 479, pp. 203–75, nov 2011.
- [89] J. Cui, A. P. Beyler, T. S. Bischof, M. W. B. Wilson, and M. G. Bawendi, "Deconstructing the photon stream from single nanocrystals : from binning to correlation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 1287–1310, 2014.
- [90] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006. Cambridge Books Online.
- [91] G. Russakoff, "A Derivation of the Macroscopic Maxwell Equations," *American Journal of Physics*, vol. 38, no. 10, pp. 1188–1195, 1970.
- [92] J. E. Sipe and R. W. Boyd, "Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model," *Phys. Rev. A*, vol. 46, pp. 1614–1629, Aug 1992.

- [93] D. E. Aspnes, "Local field effects and effective medium theory : A microscopic perspective," *American Journal of Physics*, vol. 50, no. 8, pp. 704–709, 1982.
- [94] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*. Oxford Science Publications, 2000.
- [95] D. Topygin, "Effects of the Solvent Refractive Index and Its Dispersion on the Radiative Decay Rate and Extinction Coefficient of a Fluorescent Solute," *Journal of Fluorescence*, vol. 13, no. 3, pp. 201–219, 2003.
- [96] H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*. Dover, 1952.
- [97] C. J. F. Böttcher, *Theory of electric polarization*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1973.
- [98] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, and H. B. Yuan, "Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. R14012–R14015, Nov 1999.
- [99] C.-K. Duan and M. F. Reid, "Local field effects on the radiative lifetimes of Ce^{3+} in different hosts," *Current Applied Physics*, vol. 6, no. 3, pp. 348 – 350, 2006. AMN-2 (Second International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology) Second International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology.
- [100] S. Scheel, L. Knöll, and D.-G. Welsch, "QED commutation relations for inhomogeneous Kramers-Kronig dielectrics," *Phys. Rev. A*, vol. 58, pp. 700–706, Jul 1998.
- [101] S. Scheel, L. Knöll, D.-G. Welsch, and S. M. Barnett, "Quantum local-field corrections and spontaneous decay," *Phys. Rev. A*, vol. 60, pp. 1590–1597, Aug 1999.
- [102] H. T. Dung, L. Knöll, and D.-G. Welsch, "Three-dimensional quantization of the electromagnetic field in dispersive and absorbing inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. A*, vol. 57, pp. 3931–3942, May 1998.
- [103] R. J. Glauber and M. Lewenstein, "Quantum optics of dielectric media," *Phys. Rev. A*, vol. 43, pp. 467–491, Jan 1991.
- [104] V. Weisskopf and E. Wigner, "Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie," *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, no. 1-2, pp. 54–73, 1930.
- [105] R. P. Bell, "The electrostatic energy of dipole molecules in different media," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 27, pp. 797–802, 1931.
- [106] P. de Vries and A. Lagendijk, "Resonant Scattering and Spontaneous Emission in Dielectrics : Microscopic Derivation of Local-Field Effects," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 1381–1384, Aug 1998.
- [107] C.-K. Duan, M. F. Reid, and Z. Wang, "Local field effects on the radiative lifetime of emitters in surrounding media : Virtual- or real-cavity model?," *Physics Letters A*, vol. 343, no. 6, pp. 474 – 480, 2005.
- [108] L. Onsager, "Electric Moments of Molecules in Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, no. 8, pp. 1486–1493, 1936.
- [109] K. Dolgaleva and R. W. Boyd, "Local-field effects in nanostructured photonic materials," *Adv. Opt. Photon.*, vol. 4, pp. 1–77, Mar 2012.

- [110] M. E. Crenshaw and C. M. Bowden, "Effects of Local Fields on Spontaneous Emission in Dielectric Media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 1851–1854, Aug 2000.
- [111] M. E. Crenshaw, "The quantized field in a dielectric and application to the radiative decay of an embedded atom," *Physics Letters A*, vol. 358, no. 5–6, pp. 438 – 442, 2006.
- [112] M. E. Crenshaw, "Comparison of quantum and classical local-field effects on two-level atoms in a dielectric," *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 053827, Nov 2008.
- [113] J. J. Maki, M. S. Malcuit, J. E. Sipe, and R. W. Boyd, "Linear and nonlinear optical measurements of the Lorentz local field," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 972–975, Aug 1991.
- [114] P. R. Berman and P. W. Milonni, "Microscopic Theory of Modified Spontaneous Emission in a Dielectric," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 053601, Feb 2004.
- [115] H. Fu and P. R. Berman, "Microscopic theory of spontaneous decay in a dielectric," *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 022104, Aug 2005.
- [116] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics Third Edition*. Jackson, 1998.
- [117] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, no. 7, pp. 2744–2748, 1974.
- [118] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Decay of an emitting dipole between two parallel mirrors," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 3, pp. 771–772, 1975.
- [119] K. Drexhage, "Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time," *Journal of Luminescence*, vol. 1–2, no. 0, pp. 693 – 701, 1970.
- [120] W. Lukosz and R. E. Kunz, "Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 67, pp. 1607–1615, Dec 1977.
- [121] C. qi Cao, W. Long, and H. Cao, "The local field correction factor for spontaneous emission," *Physics Letters A*, vol. 232, no. 1–2, pp. 15 – 24, 1997.
- [122] M. S. Tomaš, "Local-field corrections to the decay rate of excited molecules in absorbing cavities : The Onsager model," *Phys. Rev. A*, vol. 63, p. 053811, Apr 2001.
- [123] S. Scheel, L. Knöll, and D.-G. Welsch, "Spontaneous decay of an excited atom in an absorbing dielectric," *Phys. Rev. A*, vol. 60, pp. 4094–4104, Nov 1999.
- [124] G. Ford and W. Weber, "Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces," *Physics Reports*, vol. 113, no. 4, pp. 195 – 287, 1984.
- [125] J. Enderlein, "Single-molecule fluorescence near a metal layer," *Chemical Physics*, vol. 247, no. 1, pp. 1 – 9, 1999.
- [126] W. Lukosz and R. Kunz, "Fluorescence lifetime of magnetic and electric dipoles near a dielectric interface," *Optics Communications*, vol. 20, no. 2, pp. 195 – 199, 1977.

- [127] K. G. Sullivan and D. G. Hall, "Enhancement and inhibition of electromagnetic radiation in plane-layered media. I. Plane-wave spectrum approach to modeling classical effects," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, pp. 1149–1159, May 1997.
- [128] I. Chung, K. T. Shimizu, and M. G. Bawendi, "Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 100, pp. 405–408, June 2002.
- [129] A. Cyphersmith, A. Maksov, J. Graham, Y. Wang, and M. D. Barnes, "Polarization Anisotropies in Individual Quantum Dots and Correlation with Defocused Emission Patterns," in *Frontiers in Optics 2010/Laser Science XXVI*, p. JTuA58, Optical Society of America, 2010.
- [130] X. Brokmann, M.-V. Ehrensperger, J.-P. Hermier, A. Triller, and M. Dahan, "Orientational imaging and tracking of single CdSe nanocrystals by defocused microscopy," *Chemical Physics Letters*, vol. 406, no. 1–3, pp. 210 – 214, 2005.
- [131] C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, J.-M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen, and A. Maître, "Measurement of Three-Dimensional Dipole Orientation of a Single Fluorescent Nanoemitter by Emission Polarization Analysis," *Phys. Rev. X*, vol. 4, p. 021037, May 2014.
- [132] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, "Towards non-blinking colloidal quantum dots," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 659–664, Aug. 2008.
- [133] M. Minsky, "Memoir on inventing the confocal scanning microscope," *Scanning*, vol. 10, no. 4, pp. 128–138, 1988.
- [134] G. J. Brakenhoff, "Imaging modes in confocal scanning light microscopy (CSLM)," *Journal of Microscopy*, vol. 117, no. 2, pp. 233–242, 1979.
- [135] G. J. Brakenhoff, P. Blom, and P. Barends, "Confocal scanning light microscopy with high aperture immersion lenses," *Journal of Microscopy*, vol. 117, no. 2, pp. 219–232, 1979.
- [136] J. Enderlein, "Theoretical study of detection of a dipole emitter through an objective with high numerical aperture," *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 634–636, May 2000.
- [137] R. H. Webb, "Confocal optical microscopy," *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, no. 3, p. 427, 1996.
- [138] B. Richards and E. Wolf, "Electromagnetic Diffraction in Optical Systems. II. Structure of the Image Field in an Aplanatic System," *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 253, no. 1274, pp. 358–379, 1959.
- [139] C. F. Gilbert Grynberg, Alain Aspect, *Introduction to Quantum Optics*. Cambridge University Press, 2014.
- [140] C. Mancini, *Mise en place d'un microscope confocal achromatique. Physics*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2010.
- [141] F. Ayela, M. Medrano-Muñoz, D. Amans, C. Dujardin, T. Brichart, M. Martini, O. Tillement, and G. Ledoux, "Experimental evidence of temperature gradients

- in cavitating microflows seeded with thermosensitive nanoprobe,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 043016, Oct 2013.
- [142] E. H. Hellen and D. Axelrod, “Fluorescence emission at dielectric and metal-film interfaces,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 4, pp. 337–350, Mar 1987.
- [143] M. Böhmer and J. Enderlein, “Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, pp. 554–559, Mar 2003.
- [144] B. Lounis, H. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W. Moerner, “Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence,” *Chemical Physics Letters*, vol. 329, no. 5–6, pp. 399 – 404, 2000.
- [145] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 930–933, Mar 1986.
- [146] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 57–61, Jul 1982.
- [147] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy,” *Surface Science*, vol. 126, no. 1–3, pp. 236 – 244, 1983.
- [148] N. Jalili and K. Laxminarayana, “A review of atomic force microscopy imaging systems : application to molecular metrology and biological sciences,” *Mechatronics*, vol. 14, pp. 907–945, Oct. 2004.
- [149] Y. Seo and W. Jhe, “Atomic force microscopy and spectroscopy,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, no. 1, p. 016101, 2008.
- [150] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, pp. 949–983, Jul 2003.
- [151] Z. Bajzer, T. M. Therneau, J. C. Sharp, and F. G. Prendergast, “Maximum likelihood method for the analysis of time-resolved fluorescence decay curves,” *European Biophysics Journal*, vol. 20, no. 5, pp. 247–262, 1991.
- [152] J. Kim and J. Seok, “Statistical properties of amplitude and decay parameter estimators for fluorescence lifetime imaging,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 6061–6075, Mar 2013.
- [153] M. Köllner and J. Wolfrum, “How many photons are necessary for fluorescence-lifetime measurements?,” *Chemical Physics Letters*, vol. 200, no. 1–2, pp. 199 – 204, 1992.
- [154] M. Maus, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Gensch, F. C. De Schryver, J. Schaffer, and C. A. M. Seidel, “An Experimental Comparison of the Maximum Likelihood Estimation and Nonlinear Least-Squares Fluorescence Lifetime Analysis of Single Molecules,” *Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 9, pp. 2078–2086, 2001. PMID : 11354494.
- [155] P. Hall and B. Selinger, “Better estimates of exponential decay parameters,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 20, pp. 2941–2946, 1981.
- [156] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing*. New York, NY, USA : Cambridge University Press, 3 ed., 2007.

- [157] S. F. Wuister, C. de Mello Donegá, and A. Meijerink, “Local-field effects on the spontaneous emission rate of CdTe and CdSe quantum dots in dielectric media,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 9, pp. 4310–4315, 2004.
- [158] C.-K. Duan and M. F. Reid, “Dependence of the spontaneous emission rates of emitters on the refractive index of the surrounding media,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 418, no. 1–2, pp. 213 – 216, 2006. Proceedings of the Twenty-fourth Rare Earth Research Conference The Twenty-fourth Rare Earth Research Conference.
- [159] I. S. Nikolaev, P. Lodahl, A. F. van Driel, A. F. Koenderink, and W. L. Vos, “Strongly nonexponential time-resolved fluorescence of quantum-dot ensembles in three-dimensional photonic crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 115302, Mar 2007.
- [160] V. K. Komarala and M. Xiao, “Radiative power of a dipole in the proximity of a dielectric interface : a case study of a quantum-dot exciton transition dipole,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 7, p. 075007, 2011.
- [161] M. D. Leistikow, J. Johansen, A. J. Kettelarij, P. Lodahl, and W. L. Vos, “Size-dependent oscillator strength and quantum efficiency of CdSe quantum dots controlled via the local density of states,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 045301, Jan 2009.
- [162] G. Lamouche, P. Lavallard, and T. Gacoin, “Optical properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium,” *Phys. Rev. A*, vol. 59, pp. 4668–4674, Jun 1999.
- [163] C. Tregidgo, J. Levitt, and K. Suhling, “Effect of refractive index on the fluorescence lifetime of green fluorescent protein,” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 13, no. 3, 2008.
- [164] H.-J. van Manen, P. Verkuijlen, P. Wittendorp, V. Subramaniam, T. K. van den Berg, D. Roos, and C. Otto, “Refractive Index Sensing of Green Fluorescent Proteins in Living Cells Using Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy,” *Biophysical Journal*, vol. 94, no. 8, pp. L67–L69, 2008.
- [165] C. L. Curl, C. J. Bellair, T. Harris, B. E. Allman, P. J. Harris, A. G. Stewart, A. Roberts, K. A. Nugent, and L. M. D. Delbridge, “Refractive index measurement in viable cells using quantitative phase-amplitude microscopy and confocal microscopy,” *Cytometry Part A*, vol. 65A, no. 1, pp. 88–92, 2005.
- [166] N. Pavillon, J. Kühn, C. Moratal, P. Jourdain, C. Depeursinge, P. J. Magistretti, and P. Marquet, “Early Cell Death Detection with Digital Holographic Microscopy,” *PLoS ONE*, vol. 7, pp. e30912–, Dec. 2011.
- [167] J. Park, S. I. Jin, H. M. Kim, J. Ahn, Y.-G. Kim, E. G. Lee, M.-G. Kim, and Y.-B. Shin, “Monitoring change in refractive index of cytosol of animal cells on affinity surface under osmotic stimulus for label-free measurement of viability,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 64, no. 0, pp. 241 – 246, 2015.
- [168] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J.

- Greffet, P. Senellart, and A. Maitre, "Controlling Spontaneous Emission with Plasmonic Optical Patch Antennas," *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1516–1521, 2013. PMID : 23461679.
- [169] V. LeBihan, A. Pillonnet, D. Amans, G. Ledoux, O. Marty, and C. Dujardin, "Critical dimension where the macroscopic definition of refractive index can be applied at a nanometric scale," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 113405, Sep 2008.
- [170] A. Pillonnet, P. Fleury, A. I. Chizhik, A. M. Chizhik, D. Amans, G. Ledoux, F. Kulzer, A. J. Meixner, and C. Dujardin, "Local refractive index probed via the fluorescence decay of semiconductor quantum dots," *Opt. Express*, vol. 20, pp. 3200–3208, Jan 2012.
- [171] L. Zhu, S. Samudrala, N. Stelmakh, and M. Vasilyev, "Spontaneous decay of CdSe / ZnS core-shell quantum dots at the air-dielectric interface," *Opt. Express*, vol. 20, pp. 3144–3151, Jan 2012.
- [172] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer," *Nature*, vol. 370, pp. 354–357, Aug. 1994.
- [173] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulović, "Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum," *Nano Letters*, vol. 9, no. 7, pp. 2532–2536, 2009. PMID : 19514711.
- [174] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, "Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies," *Nat Photon*, vol. 7, pp. 13–23, Jan. 2013.
- [175] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, "Electroluminescence from a Mixed Red-Green-Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer," *Nano Letters*, vol. 7, no. 8, pp. 2196–2200, 2007. PMID : 17616230.
- [176] B. Guzelturk, Y. Kelestemur, K. Gungor, A. Yeltik, M. Z. Akgul, Y. Wang, R. Chen, C. Dang, H. Sun, and H. V. Demir, "Stable and Low-Threshold Optical Gain in CdSe/CdS Quantum Dots : An All-Colloidal Frequency Up-Converted Laser," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 17, pp. 2741–2746, 2015.
- [177] Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, M. R., J. Xue, P. H. Holloway, and L. Qian, "High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures," *Nat Photon*, vol. 9, pp. 259–266, Apr. 2015.
- [178] C. Hu, A. Gassenq, Y. Justo, K. Devloo-Casier, H. Chen, C. Detavernier, Z. Hens, and G. Roelkens, "Air-stable short-wave infrared PbS colloidal quantum dot photoconductors passivated with Al₂O₃ atomic layer deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 17, pp. –, 2014.
- [179] C. Bruggemann, A. A. V., S. A. V., B. M., S. C., H. S., F. A., Y. D. R., and M. Bayer, "Laser mode feeding by shaking quantum dots in a planar microcavity," *Nat Photon*, vol. 6, pp. 30–34, Jan. 2012.
- [180] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, "Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas," *Nat Commun*, vol. 6, pp. –, July 2015.

- [181] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [182] K. W. Song, R. Costi, and V. Bulovi, "Electrophoretic Deposition of CdSe/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 10, pp. 1420–1423, 2013.
- [183] M. Elisa, I. Vasiliu, I. Feraru, R. Iordanescu, M. Rusu, R. Trusca, E. Vasile, and S. Peretz, "Cdse/zns-doped silicophosphate films prepared by sol-gel method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 73, no. 3, pp. 660–665, 2015.
- [184] S. H. Kim, P. H. Sher, Y. B. Hahn, and J. M. Smith, "Luminescence from single CdSe nanocrystals embedded in ZnO thin films using atomic layer deposition," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 36, p. 365202, 2008.
- [185] U. Woggon, E. Herz, O. Schöps, M. V. Artemyev, C. Arens, N. Rousseau, D. Schikora, K. Lischka, D. Litvinov, and D. Gerthsen, "Hybrid Epitaxial Colloidal Semiconductor Nanostructures," *Nano Letters*, vol. 5, no. 3, pp. 483–490, 2005. PMID : 15755099.
- [186] A. Pillonnet, J. Lancok, C. Martinet, O. Marty, J. Bellessa, and C. Garapon, "Structural and optical properties of Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanostructures embedded in amorphous alumina waveguides prepared by pulsed laser deposition," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, no. 44, p. 10043, 2006.
- [187] N. Abdellaoui, A. Pereira, A. Berthelot, B. Moine, N. P. Blanchard, and A. Pillonnet, "Plasmonic enhancement of Eu :Y₂O₃ luminescence by Al percolated layer," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 9, p. 095701, 2015.
- [188] G. K. H. Douglas B. Chrisey, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 1994.
- [189] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films. Applications led growth of functional materials*. Wiley-Interscience, 2007.
- [190] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, and D. Guay, "Influence of the expansion dynamics of laser-produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmospheres," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, pp. 4796–4802, 2003.
- [191] B. C. Buchler, T. Kalkbrenner, C. Hettich, and V. Sandoghdar, "Measuring the Quantum Efficiency of the Optical Emission of Single Radiating Dipoles Using a Scanning Mirror," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 063003, Aug 2005.
- [192] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, "Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5233–5237, 2008. PMID : 18435552.
- [193] S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, "Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 16, pp. 3073–3077, 1999.
- [194] C. Novo and P. Mulvaney, "Charge-Induced Rayleigh Instabilities In Small Gold Rods," *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 520–524, 2007. PMID : 17298019.

- [195] C. Novo, A. M. Funston, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, "Influence of the Medium Refractive Index on the Optical Properties of Single Gold Triangular Prisms on a Substrate," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 1, pp. 3–7, 2008.
- [196] O. Yeshchenko, I. Bondarchuk, V. Gurin, I. Dmitruk, and A. Kotko, "Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles," *Surface Science*, vol. 608, pp. 275 – 281, 2013.
- [197] D. Lasne, G. A. Blab, S. Berciaud, M. Heine, L. Groc, D. Choquet, L. Cognet, and B. Lounis, "Single Nanoparticle Photothermal Tracking (SNaPT) of 5-nm Gold Beads in Live Cells," *Biophysical Journal*, vol. 91, no. 12, pp. 4598–4604, 2006.
- [198] G. Wang, W. Sun, Y. Luo, and N. Fang, "Resolving Rotational Motions of Nano-objects in Engineered Environments and Live Cells with Gold Nanorods and Differential Interference Contrast Microscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 46, pp. 16417–16422, 2010. PMID : 21043495.
- [199] S. Jain, D. G. Hirst, and J. M. O'Sullivan, "Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy," *The British Journal of Radiology*, vol. 85, pp. 101–113, Jan. 2011.
- [200] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, "Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles," *Cancer Letters*, vol. 239, no. 1, pp. 129–135, 2006.
- [201] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles : interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy," *Nanomedicine*, vol. 2, pp. 681–693, Oct. 2007.
- [202] C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith, and S. C. Baxter, "Gold Nanoparticles in Biology : Beyond Toxicity to Cellular Imaging," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1721–1730, 2008. PMID : 18712884.
- [203] C. J. Orendorff, S. C. Baxter, E. C. Goldsmith, and C. J. Murphy, "Light scattering from gold nanorods : tracking material deformation," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 11, p. 2601, 2005.
- [204] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [205] J. Zhu, L. Huang, J. Zhao, Y. Wang, Y. Zhao, L. Hao, and Y. Lu, "Shape dependent resonance light scattering properties of gold nanorods," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 121, no. 3, pp. 199 – 203, 2005.
- [206] J. M. Bingham, J. N. Anker, L. E. Kreno, and R. P. Van Duyne, "Gas Sensing with High-Resolution Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 49, pp. 17358–17359, 2010. PMID : 21090714.
- [207] L. Tian, E. Chen, N. Gandra, A. Abbas, and S. Singamaneni, "Gold Nanorods as Plasmonic Nanotransducers : Distance-Dependent Refractive Index Sensitivity," *Langmuir*, vol. 28, no. 50, pp. 17435–17442, 2012. PMID : 23163716.

- [208] S. Khatua and M. Orrit, "Probing, Sensing, and Fluorescence Enhancement with Single Gold Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 17, pp. 3000–3006, 2014.
- [209] M. Yorulmaz, *Absorption, luminescence, and scattering of single nano-objects*. PhD thesis, Leiden Institute of Physics (LION), Faculty of Science, Leiden University, 2013.
- [210] L. Tian, M. Fei, R. Kattumenu, A. Abbas, and S. Singamaneni, "Gold nanorods as nanotransducers to monitor the growth and swelling of ultrathin polymer films," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 25, p. 255502, 2012.
- [211] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, and S. S. Yee, "Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films," *Langmuir*, vol. 14, no. 19, pp. 5636–5648, 1998.
- [212] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, "Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 113002, Mar 2006.
- [213] R. T. Hill, J. J. Mock, A. Hucknall, S. D. Wolter, N. M. Jokerst, D. R. Smith, and A. Chilkoti, "Plasmon Ruler with Angstrom Length Resolution," *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 9237–9246, 2012. PMID : 22966857.
- [214] G. J. Nusz, A. C. Curry, S. M. Marinakos, A. Wax, and A. Chilkoti, "Rational Selection of Gold Nanorod Geometry for Label-Free Plasmonic Biosensors," *ACS Nano*, vol. 3, no. 4, pp. 795–806, 2009. PMID : 19296619.
- [215] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods," *Nature*, vol. 459, pp. 410–413, May 2009.
- [216] A. Mooradian, "Photoluminescence of metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, pp. 185–187, Feb 1969.
- [217] F. Toderas, M. Iosin, and S. Astilean, "Luminescence properties of gold nanorods," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 2, pp. 400 – 402, 2009. Proceedings of the Fourth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems.
- [218] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed, "The 'lightning' gold nanorods : fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal," *Chemical Physics Letters*, vol. 317, no. 6, pp. 517 – 523, 2000.
- [219] A. B. Taylor, A. M. Siddiquee, and J. W. M. Chon, "Below Melting Point Photothermal Reshaping of Single Gold Nanorods Driven by Surface Diffusion," *ACS Nano*, vol. 8, no. 12, pp. 12071–12079, 2014. PMID : 25405517.
- [220] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 18, pp. 1389–1393, 2001.
- [221] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, "Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 10, pp. 1957–1962, 2003.

- [222] U. Håkanson, M. Agio, S. Kühn, L. Rogobete, T. Kalkbrenner, and V. Sandoghdar, "Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of van der Waals–Casimir interactions," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155408, Apr 2008.
- [223] G. Lu, L. Hou, T. Zhang, W. Li, J. Liu, P. Perriat, and Q. Gong, "Anisotropic Plasmonic Sensing of Individual or Coupled Gold Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 46, pp. 22877–22885, 2011.
- [224] P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, M. Giersig, L. Liz-Marzán, and C. Pecharromán, "Drastic Surface Plasmon Mode Shifts in Gold Nanorods Due to Electron Charging," *Plasmonics*, vol. 1, no. 1, pp. 61–66, 2006.
- [225] M. T. Sheldon, J. van de Groep, A. M. Brown, A. Polman, and H. A. Atwater, "Plasmoelectric potentials in metal nanostructures," *Science*, vol. 346, no. 6211, pp. 828–831, 2014.
- [226] C. Novo, A. M. Funston, A. K. Gooding, and P. Mulvaney, "Electrochemical Charging of Single Gold Nanorods," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 41, pp. 14664–14666, 2009. PMID : 19824726.
- [227] J. K. Nielsen, C. Maus, D. Rzesanke, and T. Leisner, "Charge induced stability of water droplets in subsaturated environment," *Atmospheric Chemistry & Physics*, vol. 11, pp. 2031–2037, Mar. 2011.
- [228] B. J. Roxworthy, A. M. Bhuiya, S. P. Vanka, and K. C. Toussaint Jr, "Understanding and controlling plasmon-induced convection," *Nat Commun*, vol. 5, pp. –, Jan. 2014.
- [229] Y. Li, L. Xu, and B. Li, "Gold nanorod-induced localized surface plasmon for microparticle aggregation," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 5, pp. –, 2012.
- [230] J. S. Donner, G. Baffou, D. McCloskey, and R. Quidant, "Plasmon-Assisted Optofluidics," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5457–5462, 2011. PMID : 21657203.
- [231] F. M. White, *Heat and Mass Transfer*. Prentice Hall, 1988.
- [232] L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia, "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes," *Nano Letters*, vol. 5, no. 10, pp. 2034–2038, 2005. PMID : 16218733.
- [233] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Möhwald, and C. A. Helm, "Preparation and Optical Properties of Colloidal Gold Monolayers," *Langmuir*, vol. 15, no. 9, pp. 3256–3266, 1999.
- [234] T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi, "Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates," *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 372–374, Mar 2000.
- [235] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Nanoscale Optical Biosensor : Short Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metal Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 22, pp. 6961–6968, 2004.
- [236] Y. Won, S. Moon, W. Yang, D. Kim, W.-T. Han, and D. Y. Kim, "High-speed confocal fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM) with the analog mean delay (AMD) method," *Opt. Express*, vol. 19, pp. 3396–3405, Feb 2011.

- [237] W. BECKER, "Fluorescence lifetime imaging – techniques and applications," *Journal of Microscopy*, vol. 247, no. 2, pp. 119–136, 2012.
- [238] T. Nakabayashi, H.-P. Wang, M. Kinjo, and N. Ohta, "Application of fluorescence lifetime imaging of enhanced green fluorescent protein to intracellular pH measurements," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 7, pp. 668–670, 2008.
- [239] R. Pepperkok, A. Squire, S. Geley, and P. I. Bastiaens, "Simultaneous detection of multiple green fluorescent proteins in live cells by fluorescence lifetime imaging microscopy," *Current Biology*, vol. 9, no. 5, pp. 269 – 274, 1999.
- [240] K. Suhling, J. Siegel, D. Phillips, P. M. French, S. Lévêque-Fort, S. E. Webb, and D. M. Davis, "Imaging the Environment of Green Fluorescent Protein," *Biophysical Journal*, vol. 83, no. 6, pp. 3589–3595, 2002.
- [241] M. Stroh, J. P. Zimmer, D. G. Duda, T. S. Levchenko, K. S. Cohen, E. B. Brown, D. T. Scadden, V. P. Torchilin, M. G. Bawendi, D. Fukumura, and R. K. Jain, "Quantum dots spectrally distinguish multiple species within the tumor milieu in vivo," *Nat Med*, vol. 11, pp. 678–682, June 2005.
- [242] A. Orte, J. M. Alvarez-Pez, and M. J. Ruedas-Rama, "Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy for the Detection of Intracellular pH with Quantum Dot Nanosensors," *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6387–6395, 2013. PMID : 23808971.
- [243] C. Rocker, M. Potzl, F. Zhang, W. J. Parak, and G. U. Nienhaus, "A quantitative fluorescence study of protein monolayer formation on colloidal nanoparticles," *Nat Nano*, vol. 4, pp. 577–580, Sept. 2009.
- [244] Z. Wang, K. Tangella, A. Balla, and G. Popescu, "Tissue refractive index as marker of disease," *Journal of Biomedical Optics*, vol. 16, no. 11, pp. 116017–116017–7, 2011.
- [245] K. F. A. Ross, "Measurement of the Refractive Index of Cytoplasmic Inclusions in Living Cells by the Interference Microscope," *Nature*, vol. 174, pp. 836–837, Oct. 1954.
- [246] W. Z. Song, X. M. Zhang, A. Q. Liu, C. S. Lim, P. H. Yap, and H. M. M. Hosseini, "Refractive index measurement of single living cells using on-chip Fabry-Pérot cavity," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 20, pp. –, 2006.
- [247] B. Rappaz, P. Marquet, E. Cuche, Y. Emery, C. Depeursinge, and P. Magistretti, "Measurement of the integral refractive index and dynamic cell morphometry of living cells with digital holographic microscopy," *Opt. Express*, vol. 13, pp. 9361–9373, Nov 2005.
- [248] C. Wong, T. Stylianopoulos, J. Cui, J. Martin, V. P. Chauhan, W. Jiang, Z. Popovic, R. K. Jain, M. G. Bawendi, and D. Fukumura, "Multistage nanoparticle delivery system for deep penetration into tumor tissue," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 6, pp. 2426–2431, 2011.
- [249] V. P. Chauhan, Z. Popović, O. Chen, J. Cui, D. Fukumura, M. G. Bawendi, and R. K. Jain, "Fluorescent Nanorods and Nanospheres for Real-Time In Vivo Probing of Nanoparticle Shape-Dependent Tumor Penetration," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 48, pp. 11417–11420, 2011.

- [250] J. Lee, A. Sharei, W. Y. Sim, A. Adamo, R. Langer, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "Nonendocytic Delivery of Functional Engineered Nanoparticles into the Cytoplasm of Live Cells Using a Novel, High-Throughput Microfluidic Device," *Nano Letters*, vol. 12, no. 12, pp. 6322–6327, 2012. PMID : 23145796.
- [251] A. M. Derfus, W. C. W. Chan†, , and S. N. Bhatia*, "Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots," *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 11–18, 2004.
- [252] R. Ulrich and R. Torge, "Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler," *Appl. Opt.*, vol. 12, pp. 2901–2908, Dec 1973.
- [253] A. V. Naumov, T. A. Anikushina, M. G. Gladush, and A. A. Gorshelev, "Single-molecule spectromicroscopy : a route towards the sub-wavelength refractometry," *Faraday Discuss.*, pp. –, 2015.
- [254] D. Aspnes, "Optical properties of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 89, no. 3, pp. 249 – 262, 1982.
- [255] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, P. V. Ruijgrok, and M. Orrit, "Room-Temperature Detection of a Single Molecule's Absorption by Photothermal Contrast," *Science*, vol. 330, no. 6002, pp. 353–356, 2010.
- [256] W. Ni, X. Kou, Z. Yang, and J. Wang, "Tailoring Longitudinal Surface Plasmon Wavelengths, Scattering and Absorption Cross Sections of Gold Nanorods," *ACS Nano*, vol. 2, no. 4, pp. 677–686, 2008.

Résumé

Sonder la matière en utilisant des nanoparticules luminescentes nécessite une compréhension de chaque processus pouvant modifier leurs propriétés optiques. Cette thèse se focalise sur l'influence de l'environnement diélectrique sur la luminescence de deux types de nanoobjets : (i) des boîtes quantiques colloïdales (QDs), et (ii) des nanobâtonnets d'or. L'objectif est d'évaluer les potentialités de ces nanostructures comme sondes locales de l'environnement diélectrique. L'évolution de la dynamique de relaxation de QDs dans différents environnements diélectriques est interprétée en terme d'indice de réfraction effectif local. Cette étude montre qu'une analyse détaillée de la sensibilité des QDs à l'environnement permet de les utiliser comme nanosondes biologiques d'indice de réfraction. Nous présentons également une nouvelle méthode pour l'encapsulation de QDs en matrice diélectrique solide, à travers le dépôt par laser pulsé. Les émetteurs peuvent être protégés par des films minces et subir des perturbations non-destructives et réversibles de leur environnement proche, à l'échelle de la particule unique, tout en analysant la dynamique de fluorescence. Finalement, la sensibilité de la résonance plasmon de nanobâtonnets d'or à l'approche d'une interface diélectrique est également sondée, puis comparée à celle des boîtes quantiques.

Title

Semiconductor and plasmonic nanoparticles as local probes of the dielectric environment.

Abstract

Probing systems using luminescent nanoparticles requires the understanding of all the processes that influence the luminescence properties. This thesis focuses on the influence of the dielectric environment on the luminescence of two types of nanoparticles : (i) colloidal quantum dots (QDs), and (ii) gold nanorods. The aim of this work is to evaluate the potential of these nanostructures to act as local probes of the dielectric environment. The evolution of the relaxation dynamics of QDs in various dielectric media is interpreted in terms of local effective refractive index. This work shows that a detailed analysis of the sensitivity of the QDs to the environment allows their use as biological nanoprobe of refractive index. We furthermore present a new method for the encapsulation of QDs in a solid dielectric matrix, using pulsed laser deposition. The emitters can be incorporated in thin films and their local environment can be modified in a reversible and non-destructive way, while the emission dynamics is investigated at the single emitter level. Finally, the sensitivity of the surface plasmon resonance of gold nanorods to an approaching dielectric interface is also studied, and compared to the one found for QDs.

Disciplines

Spectroscopie de nanoparticules uniques, nano-optique.

Mots-clés

Luminescence, boîtes quantiques colloïdales, dynamique de relaxation, dépôt par laser pulsé, indice de réfraction, milieu effectif, champ local, nanobâtonnets d'or, résonance plasmon de surface.

Intitulé et adresse du laboratoire

Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS
Université Claude Bernard Lyon I
Campus LyonTech - La Doua
Bâtiment Alfred Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France
